

SÉRIE A, N° 1522

N° D'ORDRE :

2388

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Jules GUÉRON

1^{re} THÈSE. — ÉTUDES SUR L'HYDROLYSE LENTE : CONSTITUTION
ET ÉVOLUTION DES SOLUTIONS AQUEUSES DE
CHLORURE STANNIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **2 FEVR 1935** devant la Commission d'examen.

MM. GEORGES URBAIN.... *Président.*

M. GUICHARD..... } *Examineurs.*

E. DARMOIS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

SÉRIE A, N° 1522

N° D'ORDRE :

2388

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Jules GUÉRON

1^{re} THÈSE. — ÉTUDES SUR L'HYDROLYSE LENTE : CONSTITUTION
ET ÉVOLUTION DES SOLUTIONS AQUEUSES DE
CHLORURE STANNIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN.... *Président.*

M. GUICHARD..... }
E. DARMOIS..... } *Examineurs*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	{ H. LE CHATELIER. H. LEBESGUE. A. FERNBACH. A. LEDUC. Émile PICARD. Rémy PERRIER.	LÉON BRILLOUIN. GOURSAT. WALLERANT. GUILLET. PÉCHARD. FREUNDLER.	AUGER. BLAISÉ. DANGEARD. JANET LESPIEAU. MARCHIS. MOUTON.
-------------------------------	---	---	---

PROFESSEURS

G. BERTRAND..... T Chimie biologique. M. CAULLERY..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés). G. URBAIN..... T Chimie générale. Émile BOREL..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique. Jean PERRIN..... T Chimie physique. H. ABRAHAM..... T Physique. E. CARTAN..... T Géométrie supérieure. M. MOLLIARD..... T Physiologie végétale. L. LAPICQUE..... T Physiologie générale. E. VESSIOT..... T Mécanique analytique et Mécanique céleste. A. COTTON..... T Recherches physiques. J. DRACH..... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure. Charles FABRY.... T Enseignement de Physique. Charles PÉREZ. . . T Zoologie. Léon BERTRAND.. T Géologie structurale et géologie appliquée. N..... T Théories chimiques. P. PORTIER..... T Physiologie comparée E. RABAUD..... T Biologie expérimentale. M. GUICHARD..... Chimie minérale. Paul MONTEL..... T Théorie des fonctions et théorie des transformations. P. WINTREBERT.. T Anatomie et histologie comparées. L. BLARINGHEM.. T Botanique. O. DUBOSCO..... T Biologie maritime. G. JULIA..... T Application de l'analyse à la géométrie. C. MAUGUIN..... T Minéralogie. A. MICHEL-LÉVY. . Pétrographie. H. BÉNARD..... T Mécanique expérimentale des fluides. A. DENJOY..... T Calcul différentiel et calcul intégral. L. LUTAUD..... T Géographie physique et géologie dynamique. Eugène BLOCH... T Physique théorique et physique céleste. G. BRUHAT..... Physique.	E. DARMOIS..... Physique. A. DEBIERNE..... Radioactivité. A. DUFOUR..... T Physique L. DUNOYER..... Optique appliquée. A. GUILLIERMOND. T Botanique. M. JAVILLIER..... Chimie biologique. L. JOLEAUD..... Paléontologie. ROBERT-LÉVY.... Zoologie. F. PICARD..... Zoologie (Évolution des êtres organisés). Henri VILLAT.... T Mécanique des fluides et applications. Ch. JACOB..... T Géologie. P. PASCAL..... T Chimie minérale. M. FRÉCHET..... T Calcul des Probabilités et Physique mathématique E. ESCLANGON... T Astronomie. M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique. H. BEGHIN..... T Mécanique physique et expérimentale. FOCH..... Mécanique expérimentale des fluides. PAUTHENIER..... Physique. De BROGLIE..... T Théories physiques. CHRÉTIEN..... Optique appliquée. P. JOB..... Chimie générale. LABROUSTE..... Physique du Globe. PRENANT..... Zoologie. VILLEY..... Mécanique physique et expérimentale. BOHN..... Biologie animale. COMBES..... Biologie végétale. GARNIER..... Calcul différentiel. PÉRES..... Mécanique des fluides. HACKSPILL..... Chimie. LAUGIER..... Physiologie générale. TOUSSAINT..... Technique Aéronautique. M. CURIE..... Physique. G. RIBAUD..... T Hautes températures. CHAZY..... T Mécanique rationnelle. GAULT..... Chimie. CROZE..... Physique. DUPONT..... Chimie. LANQUINE..... Géologie. VALIRON..... Mathématiques générales.
--	---

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A M. MARCEL GUICHARD
Professeur à la Sorbonne

Hommage de profonde gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÉTUDES SUR L'HYDROLYSE LENTE : CONSTITUTION ET ÉVOLUTION DES SOLUTIONS AQUEUSES DE CHLORURE STANNIQUE

Par M. JULES GUÉRON

INTRODUCTION

Le présent travail est consacré à l'étude des solutions aqueuses de chlorure stannique, dont l'évolution est généralement classée parmi les phénomènes d'hydrolyse lente. Or, l'hydrolyse lente a été principalement décrite dans le cas des solutions de sels ferriques. Aussi cette Introduction comprend-elle deux parties distinctes. La première, relative à l'hydrolyse lente, se trouve forcément être une étude des solutions de sels ferriques, qui, pourtant, n'ont pas été, de ma part, l'objet de recherches expérimentales. La seconde partie se rapporte au chlorure stannique.

GÉNÉRALITÉS SUR L'HYDROLYSE

Lorsqu'une solution saline est hydrolysée, ce que représente l'équation générale :



trois possibilités sont à envisager :

1) *tous les constituants du système sont solubles* (cas des carbonates ou phosphates alcalins, par exemple). A une température donnée, le système prend *instantanément* un état d'équilibre dont les déplacements suivent *immédiatement* les variations des facteurs déterminants (concentration, pression, température) ;

2) *un des produits d'hydrolyse est peu soluble et cristallin (ou microcristallin)* (cas des sels d'antimoine, de bismuth, de mercure, des phosphates alcalino-terreux, etc. (1)). Il y a une phase de plus que dans le cas précédent ; la variance du système en est affectée. La réaction étant hétérogène, l'équilibre n'est pas immédiatement atteint : sa durée d'établissement peut varier, suivant les conditions et la température, de quelques minutes à quelques heures, voire quelques jours ;

3) *un des produits d'hydrolyse est très peu soluble et colloïdal*. L'hydrolyse se poursuit très progressivement et très longtemps. C'est alors qu'on a affaire à l'*hydrolyse lente*. Les mêmes questions se posent qu'on a posées dans les deux paragraphes précédents, relativement à la définition de l'équilibre, à son déplacement, à la vitesse de réaction. Mais les réponses à y donner sont moins simples, et, actuellement, incomplètes.

L'HYDROLYSE LENTE

Une des premières observations caractérisées, à ma connaissance, se trouve, en 1856, dans un mémoire de Péan de Saint-Gilles (2), relatif aux modifications qu'éprouve l'hydrate ferrique, au cours de son vieillissement au sein de l'eau ou de solutions aqueuses : une solution d'acétate ferrique éprouve spontanément, au cours du temps, et surtout à température élevée, les modifications suivantes : sa couleur passe du jaune rouge au rouge brique ; elle devient opalescente ; on y discerne la présence d'acide acétique libre (odeur) ;

les propriétés des sels ferriques (saveur astringente, réaction du bleu de Prusse) s'y atténuent graduellement et finissent par disparaître ; elle précipite par addition d'acide sulfurique, et non d'acides chlorhydrique ou nitrique.

L'interprétation de ces faits est immédiate : l'hydrolyse du sel ferrique tend à être complète ; l'oxyde libéré est colloïdal.

C'est Péan de Saint-Gilles lui-même qui établit un rapprochement entre ses observations et les propriétés de l'oxyde ferrique colloïdal de Graham. Il explique qu'on ne peut se trouver en présence d'une combinaison de l'oxyde ferrique avec l'acide acétique, puisqu'un acide plus fort, comme l'acide sulfurique, précipite l'oxyde sans s'y combiner. « Il semblerait plutôt — écrit-il — que l'acide acétique exerce sur l'hydrate une action purement mécanique, en disant à l'extrême les particules insolubles et simulant ainsi une dissolution véritable ». L'action dissolvante serait analogue, à son avis, à celle qu'exerce l'acide oxalique sur le bleu de Prusse : c'est ce que nous nommons actuellement une *peptisation*.

Enfin, nous apprenons aussitôt qu'il ne s'agit pas ici d'une propriété particulière aux sels de fer, car Péan de Saint-Gilles montre l'analogie de ses expériences avec celles effectuées peu de temps auparavant sur l'acétate d'aluminium (3). Il prévoit, d'ailleurs, des phénomènes analogues pour les sels des métaux, actuellement désignés comme « métaux lourds », dont les hydrates se modifient par vieillissement au sein de solutions aqueuses. La confirmation expérimentale de cette induction a été apportée par Berthelot (sulfate, chlorure, acétate ferriques ; acétate de zinc (4)) ; Debray (5), Krecke et Tichborne (6) (cités d'après Berthelot) pour le chlorure ferrique ; puis par Foussereau (7) (chlorures de magnésium, d'aluminium, de platine, d'or ; chlorure double de rhodium et de sodium ; acétates de zinc, cuivre, plomb ; sulfate d'aluminium, alun), etc...

Il est ainsi établi dès l'abord qu'on a affaire à une hydrolyse vraie, croissant avec le temps, et se manifestant chez les sels des métaux dont les oxydes, modifiables par séjour sous leurs solutions-mères, sont colloïdaux. Encore une fois, c'est Péan de Saint-Gilles, qui, en 1856, emploie le mot de colloïde.

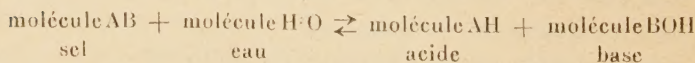
Nous arrivons maintenant aux travaux d'ordre quantitatif. Avant d'en exposer les résultats, je donnerai quelques indications d'ensemble, destinées à situer l'hydrolyse lente par rapport à deux vastes sujets constitués, depuis cinquante ans, en corps de doctrine : la théorie des solutions et celle des colloïdes.

Les publications relatives à l'hydrolyse lente sont, somme toute, peu nombreuses. Il se dégage cependant de leur lecture une impression de confusion extrême, confusion qui atteint son maximum entre 1900 et 1920. Elle doit être attribuée à deux causes :

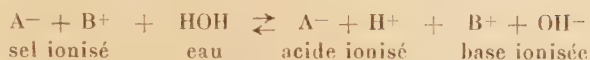
1) *L'insuffisance des déterminations chimiques* : en dehors d'observations qualitatives, comme celles relatées plus haut, l'étude de l'hydrolyse lente s'est faite essentiellement — et, jusqu'à 1900, exclusivement — par des mesures physiques : calorimétrie (Berthelot), puis conductivité électrique (Foussereau et chercheurs ultérieurs). Il n'est pas question de nier la valeur des résultats ainsi acquis ; mais on n'en peut rien conclure de précis sur les processus chimiques de l'hydrolyse lente.

2) En outre, des *préoccupations théoriques* vinrent compliquer le problème : ici interviennent la théorie des ions d'une part, d'autre part la querelle entre les partisans de l'« état colloïdal » et ceux de la « chimie colloïdale ».

a) Dans la théorie ionique des solutions, l'hydrolyse, auparavant formulée :



se représente par :



Elle n'est plus que le déplacement de l'équilibre d'ionisation de l'eau :



Or, les réactions d'ions sont pratiquement instantanées. Aussi, une hydrolyse *lente*, réaction curieuse à l'origine, prend-elle l'apparence d'une réaction *paradoxe*.

b) Les phénomènes colloïdaux ont été interprétés de deux points de vue opposés. Poussant cette antinomie à l'extrême, on peut définir une théorie de l'*état colloïdal* qui attribue aux colloïdes des propriétés spéciales et caractéristiques, comme en ont solides, liquides ou gaz. Ces propriétés sont déterminées par les dimensions des particules colloïdales et la grandeur considérable de leur surface de contact avec la phase liquide dans laquelle elles sont plongées ; elles sont relativement peu conditionnées par la *nature* des particules. Cette conception n'est pas encore abandonnée, malgré le succès croissant de la *théorie chimique*, qui considère le comportement des colloïdes comme régi par leur nature chimique. La grandeur de la surface de contact détermine la vitesse d'actions chimiques *normales* ; cette surface n'est aucunement le siège de phénomènes d'essence particulière.

On s'est donc efforcé de faire entrer l'hydrolyse lente dans le cadre à la fois de la théorie des ions et de la théorie de l'« état colloïdal » ; témoin les théories de Wagner (8) et de Tian (9). Conçues dans un tel esprit, elles n'apportent, sur la chimie de l'hydrolyse lente, que des hypothèses, dont certaines sont implicites, à savoir :

- 1) le produit colloïdal de l'hydrolyse est l'oxyde métallique hydraté, et non un sel basique ;
- 2) il n'y a pas de produits intermédiaires.

A ces deux hypothèses, dégagées par Heymann (10), il faut ajouter la suivante :

3) la solution ne contient, à l'origine, outre l'eau et ses ions, que les molécules et les ions du sel métallique.

Tel n'est pas forcément le cas : nous verrons, en effet, que les solutions de chlorure stannique en particulier contiennent en proportion importante un ion complexe au moins.

Pour qui accepte la théorie de l'état colloïdal, ces hypothèses peuvent passer pour simplifications accessoires. Dans toute étude chimique, au contraire, elles sont fondamentales. Or, elles sont contraires aux faits, mais, pour révéler cette opposition, *l'expérience doit être chimique*. C'est ce qu'avait compris Malfitano (15), dès 1912, avant que fussent exprimées les théories de Wagner (1913) et de Tian (1921). Sa théorie chimique, contraire aux idées reçues, et longuement développée dans un style un peu rude, passa inaperçue, ou bien fut repoussée pour « manque de généralité » (Tian) ; en même temps, on oublia ses expériences. En 1928, Heymann reprit la méthode de Malfitano et donna, de l'hydrolyse lente du chlorure ferrique, un tableau expérimental détaillé qu'il présenta dans le cadre d'une théorie chimique des colloïdes.

Telles sont les étapes par lesquelles ont passé les idées relatives à l'hydrolyse lente.

Nous pouvons maintenant établir un synoptique des résultats obtenus, indépendamment des idées — ou des penchants — théoriques des divers auteurs. Rappelons qu'il s'agira essentiellement des sels ferriques, et surtout du chlorure.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA CONCENTRATION. — La transformation s'accélère et, en général, s'accroît, soit par élévation de la température, soit par dilution. Mais elle n'est pas identique à toutes les températures comprises entre 15° et 100°, comme le montre la simple différence d'aspect des solutions. Ainsi, pour des solutions de chlorure ferrique à 5 millimol./l. : à 20°, on observe une coloration

jaune-brun, qui fonce avec le temps ; la solution reste parfois claire plusieurs mois, ou bien il se produit une opalescence jaune-brun suivie d'un dépôt ;

à 37°, on arrive à une coloration brun-rouge, et les solutions ne déposent pas, même après plusieurs mois ;

à 80°, la même coloration s'observe plus vite, et une précipitation se produit (Heymann).

Malfitano a aussi noté ces diverses évolutions possibles, et montré que le colloïde n'a pas la même composition dans les divers cas.

ÉTAT D'ÉQUILIBRE. — Foussereau calculait un « coefficient d'altération », défini par l'expression :

$$K = \alpha[1 + A(1 - \alpha)] \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0}$$

λ est la conductivité de la solution à un moment donné, t , de son évolution ; λ_0 , sa conductivité à l'origine ; λ_∞ sa conductivité après hydrolyse totale à température élevée, et retour rapide à la température de l'expérience ; α représente alors la fraction de la variation maxima possible de conductivité atteinte à l'instant t . A est un coefficient qui tend vers 0 lorsque la concentration décroît ; de sorte que, en solution diluée, $K = \alpha$ à tout instant. En particulier, l'état limite sera défini par le coefficient d'altération :

$$K_{\text{lim.}} = \frac{\lambda_{\text{lim}} - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0}$$

$\lambda_{\text{lim.}}$ étant la conductivité limite de la solution étudiée, à la température choisie.

Ce coefficient K ne mesure le degré d'hydrolyse que dans des circonstances particulières. Considérons en effet l'équation représentative :



et soient : x la fraction hydrolysée ; μ_1 la conductivité équivalente de Cl^3Fe ; μ_2 celle de l'hydroxyde ferrique ; μ_3 celle de l'acide chlorhydrique, dans les conditions de l'expérience.

La conductivité du système est, d'après la règle d'additivité :

$$\lambda = (1 - x)\mu_1 + x\mu_2 + 3x\mu_3$$

et, à l'équilibre, le degré d'hydrolyse est :

$$X = \frac{\lambda_{\text{lim.}} - \mu_1}{3\mu_3 + \mu_2 - \mu_1}$$

L'égalité entre le degré d'hydrolyse X et le coefficient K de Foussereau n'est réalisée qu'aux conditions suivantes :

- 1) à l'origine, la conductivité de la solution est due uniquement au sel dissous ($\lambda_0 = \mu_1$) ;
- 2) le produit d'hydrolyse colloïdal a une conductivité nulle ($\mu_2 = 0$) ;
- 3) dans la solution complètement hydrolysée par chauffage, seul l'acide libéré par hydrolyse est conducteur ($3\mu_3 = \lambda_\infty$).

Cette dernière condition est réalisée avec une bonne approximation ; la première n'est certainement pas remplie, puisque l'hydrolyse est déjà très appréciable dès la dissolution ; la seconde ne l'est pas plus, car Heymann a montré, en mesurant les conductivités d'une solution et de son ultra-filtrat, que le produit colloïdal d'hydrolyse possède une conductivité propre, qui décroît, d'ailleurs, avec le temps ⁽¹⁾. Il est donc pratiquement impossible de déterminer le degré d'hydrolyse par de simples mesures de conductivité. La mesure du pH , renseignant sur la concentration en ClH serait préférable, mais cette mesure ne peut se faire aisément.

(¹) Pour une solution à 5 millimol./l. de chlorure ferrique, à 37°, la conductivité du colloïde représente 1,9 o/o de la conductivité totale après 3 h. 30, et 0,8 o/o encore après quatre jours. Ces nombres, obtenus par différence entre la conductivité de la solution et celle de l'ultra-filtrat, sont des valeurs minima de la conductivité des micelles : en effet, dans la solution-mère, très riche en acide chlorhydrique, leur dissociation est fortement empêchée (Heymann, Malfitano). Foussereau signale d'ailleurs que la floculation de l'hydrate ferrique provoque une diminution de la conductivité des solutions en hydrolyse lente. Il se prémunit contre cet inconvénient en employant des solutions diluées et en opérant à l'abri de la lumière.

dans les solutions de sels ferriques, qu'en employant l'électrode de verre ; un tel travail n'a pas encore été effectué.

La meilleure ressource reste l'analyse chimique, sous la forme introduite par Malfitano, désignée plus tard par Heymann par le nom d'*ultra-filtration différentielle*. Dans cette méthode, on dose le fer et le chlore à la fois dans la solution-mère et dans son ultra-filtrat. Par différence, on a les quantités de fer et de chlore retenues par l'ultra-filtre. Les conditions expérimentales ont été soigneusement discutées par Heymann : la précaution essentielle consiste à prélever un volume d'ultra-filtrat petit par rapport au volume de solution contenue dans l'ultra-filtre, de façon que cette dernière n'éprouve pas, durant la séparation, de modifications dues à la concentration qu'on lui fait ainsi subir. Un des principaux résultats fournis par cette méthode est que le colloïde arrêté par l'ultra-filtre contient *toujours* du chlore, même après que la solution a évolué pendant plusieurs mois : on n'obtient donc jamais, par hydrolyse, de l'hydrate ferrique pur.

RÉVERSIBILITÉ : A) *Avec la température*. — Cette question a été examinée d'abord par Berthelot. Il a montré qu'il n'y a réversibilité absolue et rapide qu'au début de l'évolution : « Les liqueurs concentrées — écrit-il — ne paraissent pas éprouver, sous l'influence d'une ébullition de courte durée, de modification qui subsiste après refroidissement... Au contraire, le précipité qui se forme sous l'influence d'une ébullition plus prolongée, maintenu en contact avec la liqueur après refroidissement, ne s'est pas redissous au bout de plusieurs jours » (*loc. cit.*, p. 156, à propos du sulfate ferrique) ; et (*loc. cit.*, p. 165) : « Le temps ne modifie donc pas, dans les conditions de mes premiers essais, c'est-à-dire au bout de quelques heures, l'équilibre entre les sulfates alcalins, le sulfate ferrique et l'eau ; mais, au bout de plusieurs mois, il se manifeste des indices d'une transformation non réversible, due sans doute à une modification moléculaire ».

laire de l'oxyde ». Mêmes constatations au sujet du nitrate et de l'acétate ferriques, exprimées, dans ce dernier cas, de façon plus formelle (p. 174) : « ... 1) sa dissolution récente constitue un système en équilibre ... ; 2) sous l'influence du temps, et sans qu'on ajoute d'eau, l'oxyde ferrique éprouve une modification moléculaire non réversible, tout en demeurant en suspension ou en pseudosolution dans la liqueur. Il y coexiste avec l'acide acétique, auquel il a perdu la propriété de se recombinaison : de telle sorte que la séparation des deux composants du sel dissous se poursuit et tend à devenir totale au sein de la liqueur ».

La méthode d'étude de Berthelot consistait à mesurer la quantité de chaleur dégagée par la dilution, le mélange avec des sulfates alcalins, ou la neutralisation par la potasse, d'une quantité donnée de la solution en étude. Pour obtenir ainsi des effets appréciables, il faut se servir de solutions assez concentrées, condition peu favorable, nous l'avons vu, à l'étude de l'hydrolyse lente. L'emploi des mesures de conductivité électrique, introduites par Fousseureau, constitue un progrès considérable, car il permet d'aborder l'étude des solutions les plus diluées. Dans tous les cas qu'il a examinés, Fousseureau constate une tendance lente à la réversibilité : deux portions d'une même solution de chlorure ferrique, abandonnées dans des conditions identiques, après que l'une d'elles a subi une altération profonde par un chauffage *court* au voisinage de 100° , voient leur conductivité tendre vers la même limite, l'une par valeurs croissantes, l'autre — celle qui a été chauffée — par valeurs décroissantes. En fait, Fousseureau n'a pu atteindre la limite commune que pour les solutions les plus diluées, car l'évolution des autres est trop lente ; pour ces dernières, il a seulement observé une tendance à la réversibilité. La méthode chimique, appliquée dans les mêmes conditions expérimentales montre que, de part et d'autre de l'état d'équilibre, on arrive à une *même proportion de fer retenu*

par l'*ultra-filtre* ; mais la teneur en chlore du produit d'hydrolyse n'est pas la même. Voici l'exemple cité par Heymann ; une solution à 5 millimol. l. de chlorure ferrique a été complètement hydrolysée à 80° ; la teneur des micelles en chlore est 9 Cl pour 100 Fe. On la laisse maintenant évoluer à 37° ; la proportion de fer contenu dans le colloïde passe alors de 100 à 87 o/o, tandis que le rapport Cl/Fe dans les micelles reste le même : 9 Cl pour 100 Fe. L'évolution directe à 37° amène à la même proportion de fer sous forme de colloïde (87 o/o), mais la teneur en chlore des micelles est de 16 Cl pour 100 Fe, et elle ne change pas entre le 20^e et le 70^e jour. La réversibilité est donc seulement approchée.

B) *Addition d'acide*. — Vis-à-vis d'une addition d'acide chlorhydrique, l'équilibre n'est pas réversible. Ce fait est fort bien exprimé par une remarque de Malfitano (*loc. cit.*, p. 204) : « Pendant l'hydrolyse... il peut, dans certains cas, se former une quantité d'acide chlorhydrique telle, qu'ajoutée au préalable, elle aurait stabilisé la liqueur ».

C) *Variation de la quantité du produit colloïdal de l'hydrolyse*. — Dans la théorie classique des équilibres, considérons l'équilibre entre une solution et un corps de fond ; ce dernier intervient uniquement par sa portion dissoute ; sa masse totale est indifférente. Il n'est pas prouvé qu'il en soit autrement dans le cas de l'hydrolyse lente, mais cela a été affirmé. Nous reviendrons sur ce point en discutant la théorie de Tian.

THÉORIES DE L'HYDROLYSE LENTE. — On a proposé deux théories « générales ».

1° *Théorie de Wagner*. — Elle suppose l'hydrolyse achevée dès la dissolution (les réactions d'ions sont rapides). Mais le produit colloïdal d'hydrolyse (l'oxyde ferrique) absorbe superficiellement le produit soluble (l'acide chlorhydrique). Avec le temps, les particules s'agglomèrent, leur surface spécifique diminue, de l'acide chlorhydrique est désorbé, d'où une augmentation *apparente* de l'hydrolyse.

Or, nous savons que la progression de l'hydrolyse est *réelle*. Tian l'a démontré une fois de plus, justement pour réfuter la théorie de Wagner ⁽¹⁾. D'ailleurs, celle-ci est quantitativement inacceptable : Heymann montre qu'une de ses expériences, interprétée d'après Wagner, mènerait à supposer que 2,4 molécules d'acide chlorhydrique seraient fixées, à l'origine, sur la quantité d'hydrate ferrique contenant 1 atome de fer : « des micelles d'hydroxyde ferrique qui auraient adsorbé près de 3 équivalents d'acide chlorhydrique sont bien peu vraisemblables ».

2^o *Théorie de Tian*. — « L'hydrolyse lente d'un sel est toujours précédée de l'hydrolyse normale, limitée par la réaction inverse qui est réalisée également entre ions, et extrêmement rapide. Dès que le produit de solubilité de l'une des substances qui ont pris naissance est atteint, *une phase nouvelle apparaît, ainsi qu'une nouvelle cause de rétrogradation de l'hydrolyse. Cette rétrogradation supplémentaire est due à une réaction entre les deux phases en présence* (colloïde et solution aqueuse) ; *elle se réalise avec une vitesse croissant avec leur surface de contact. Cette cause de rétrogradation est d'abord très grande, lorsque les particules sont très petites. Mais, par suite de leur réunion spontanée, toujours assez lente, la surface des particules diminue et, avec elle, la vitesse de la rétrogradation supplémentaire : d'où un accroissement de l'hydrolyse. La progression de l'hydrolyse est lente, comme l'évolution du colloïde* » (*loc. cit.*, p. 193).

⁽¹⁾ Un autre argument est le suivant (Tian) : dans le cas où la théorie de Wagner serait exacte, toute addition d'acide à la solution devrait en augmenter la conductivité. Cette augmentation spontanée serait donc un caractère général de l'hydrolyse lente. Or, c'est nettement l'inverse qui se produit dans le cas des acétates (Foussereau, Tian). La diminution de conductivité observée alors s'explique aisément par l'apparition d'acide acétique moins conducteur que l'acétate hydrolysé. Tian indique, en outre, que — toujours en supposant exacte la théorie de Wagner — l'acide libéré par désorption devrait faire rétrograder l'hydrolyse. Ceci n'est pas inéluctable (voir la remarque de Malfitano précédemment citée).

A l'appui de cette conception vient une expérience intéressante. Deux solutions de chlorure ferrique de même concentration évoluent ensemble à même température. Mais l'une, additionnée d'un peu de gélose, est prise en masse. Dans cette gelée, la migration des ions est à peine entravée, mais celle des particules colloïdales est absolument arrêtée. On constate (mesures de conductivité) que l'hydrolyse lente, importante dans le témoin, est *nulle* dans l'échantillon gélifié. Le résultat est qualitativement le même si on opère dans une gelée de silice. L'action de l'eau sur les grains de colloïde, n'étant pas entravée par la prise en masse, ne suffit donc pas à expliquer l'hydrolyse lente ⁽¹⁾. On doit admettre la nécessité de la *rencontre* des particules elles-mêmes, ce qui ne signifie pas nécessairement leur agglomération.

Sa théorie ainsi étayée, Tian en tire diverses conséquences. Nous nous arrêterons surtout à la suivante : si on enlève une partie du colloïde existant dans la solution, la rétrogradation supplémentaire s'exerce sur une surface moindre ; l'hydrolyse doit s'accroître ; elle doit s'atténuer, au contraire, par addition de colloïde.

a) *Addition de colloïde*. — Tian compare la variation de conductivité de deux solutions identiques ; à l'une d'elles, il a ajouté de l'hydrate ferrique « soigneusement préparé ». La conductivité de celle-ci croît moins vite que celle du témoin, et cela surtout dans la partie inférieure du récipient, où l'hydrate étranger finit par se rassembler.

Tian considère ce résultat comme confirmant doublement

(1) Peut-être pourrait-on admettre qu'il se forme autour de chaque grain, par adsorption par exemple, une couche de molécules de gélose, qui empêcherait le contact entre l'eau et le colloïde ferrique. Cette couche devrait se démolir à la température même où la gelée se liquéfie, puisque l'hydrolyse lente reparait alors. Cela ne peut être nié *a priori*. L'interprétation de ces expériences frappantes n'est pas simple, et exige de la prudence.

le fait qu'un excès de colloïde diminue l'hydrolyse. Ici, des objections s'élèvent.

D'une part, c'est un *ralentissement* de l'hydrolyse que l'on observe, et non pas une atténuation : l'expérience aurait pu être poursuivie plus longtemps. D'autre part les hypothèses implicites signalées plus haut interviennent ici dans le raisonnement de Tian : en effet, le colloïde ajouté n'a certainement pas la même composition que celui qui existe dans la solution au moment du mélange ; cette opération change donc la nature du système. Il est probable que le colloïde introduit est de l'oxyde ferrique préparé par précipitation à l'ammoniaque et longuement lavé, tandis que le colloïde formé dans la solution de chlorure ferrique est, au début, très riche en chlore (Heymann, cf. plus haut). Si, comme l'a fait plus tard Heymann, on introduit dans la solution en hydrolyse lente, non pas un précipité, mais un sol d'hydrate ferrique, loin d'observer un ralentissement, on constate une accélération de l'hydrolyse : car l'hydrolyse lente, réaction de floculation, est *autocatalytique*, ce qu'avait déjà signalé la forme caractéristique (dite forme en S, ou sigmoïde) des courbes représentant la conductivité en fonction du temps. L'expérience ainsi réalisée est donc en contradiction avec celle de Tian. Pas plus que Tian, Heymann n'a suivi la réaction jusqu'au bout, dans ces conditions.

Le ralentissement observé par Tian s'explique si l'on admet une attaque du précipité étranger par l'acide d'hydrolyse. Mais alors, par suite de la disparition de ce dernier, l'hydrolyse devrait progresser. Cela ne serait vrai que s'il n'existait pas d'autres produits d'hydrolyse solubles, pouvant intervenir dans l'équilibre, que l'acide chlorhydrique. Or, il résulte des expériences de Heymann que les produits primaires de l'hydrolyse, et aussi les produits obtenus par attaque chlorhydrique de l'hydrate ferrique, sont des oxychlorures de faible poids moléculaire, parfaitement capables de jouer leur rôle dans un équilibre primaire, homogène, d'hydrolyse. L'expé-

rience de Tian ne permet donc aucune conclusion rigoureuse ⁽¹⁾. La contradiction entre ses résultats et ceux de Heymann reste encore inexpliquée.

b) *Soustraction de colloïde*. — Tian n'a fait, sur ce point, aucune expérience relative au chlorure ferrique. Ses essais, portant sur des solutions d'oléate de sodium, semblent confirmer sa théorie. Mais ils contiennent les mêmes causes d'incertitude qui nous sont apparues dans le paragraphe précédent et ne pourront donc être discutés avec pertinence que lorsque nous serons chimiquement aussi bien renseignés sur l'hydrolyse des savons que nous le sommes actuellement sur celle du chlorure ferrique.

Ainsi, la théorie de Tian, qui fait appel à un mécanisme particulier et imprécis, n'a reçu aucune vérification expérimentale formelle ; mais elle semble bien, sur un point, contredite par les faits.

EXPÉRIENCES DE HEYMANN. — Outre la méthode d'analyse exposée plus haut, Heymann a utilisé les techniques suivantes : mesure de la conductivité électrique ; dosage colorimétrique des ions Fe^{+++} , par extraction éthérée du sulfo-cyanure ferrique ⁽²⁾. Les résultats ainsi obtenus sont les suivants :

⁽¹⁾ A l'appui de sa théorie, Tian invoque un mémoire de Bogue (11) d'où il ressortirait incidemment « que l'hydrolyse d'une solution de silicate de sodium diminue par addition de silice ». Il y a ici une évidente erreur de traduction, comme le montre la comparaison de cette phrase avec les seuls passages du texte anglais auxquels elle puisse se rapporter : « The several methods are in agreement in that the metasilicate SiO^3Na^2 shows the greatest hydrolysis, while, as the ratio of silica to soda increases, the degree of hydrolysis decreases » (p. 2581) et (p. 2582) : « The findings of the earlier investigators, that the metasilicate was most completely hydrolysed, and that, as more silica was added to the molecule, the degree of hydrolysis decreased, have been confirmed ». Il s'agit évidemment de comparer l'hydrolyse de divers silicates contenant plus ou moins de silice dans leur composition, avant toute dissolution, et non d'ajouter de la silice colloïdale à une solution de silicate en cours d'hydrolyse.

⁽²⁾ Tian avait déjà essayé de mesurer en valeur absolue, de façon analogue, la variation de l'hydrolyse ; mais sa méthode analytique était défectueuse.

1^o Après un certain temps d'évolution, le degré instantané d'hydrolyse, mesuré par ces trois méthodes, est le même.

2^o Au début de l'évolution, au contraire, le degré d'hydrolyse indiqué par la colorimétrie est supérieur à celui donné par la conductivité, lui-même supérieur au nombre trouvé par ultra-filtration. C'est ce que montre la figure 1. Il en résulte que les ions Fe^{+++} disparaissent rapidement de la solution (l'intensité de la réaction au sulfocyanure diminue), pour donner un produit d'hydrolyse conducteur, contenant

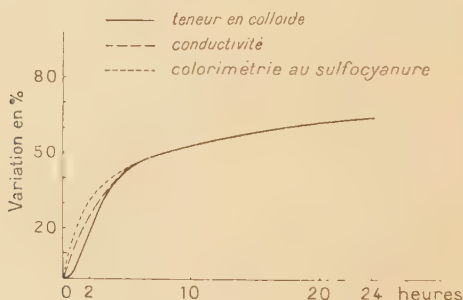
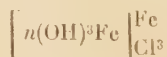


Fig. 1. — Variation des propriétés d'une solution de chlorure ferrique au cours de son évolution (Heymann).

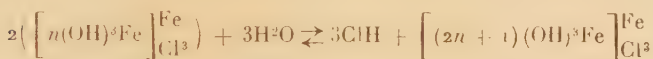
du fer et du chlore (la conductivité augmente, mais moins vite qu'elle ne le ferait si une quantité d'acide chlorhydrique équivalente aux ions Fe^{+++} disparus était libérée); ce produit primaire est moléculaire, ou à peine colloïdal (un ultra-filtre très fin ne l'arrête pas).

3^o Nous avons vu déjà que la teneur en chlore du produit d'hydrolyse diminue avec le temps, pour atteindre une limite déterminée, non nulle, qui dépend de l'histoire de la solution, en particulier de son histoire thermique.

Si l'on convient de représenter la composition des micelles par une formule du type :

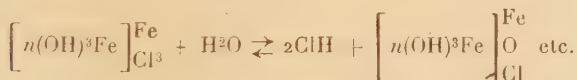


les résultats d'analyse montrent que, partant du chlorure ferrique ($n = 0$), on passe à $n = 9$ (premier colloïde arrêté par l'ultra-filtre), puis à $n = 19$ (en fin d'évolution); cela pour une solution à 5 millimol./l. évoluant à température ordinaire. Les produits primaires d'hydrolyse seraient donc des oxychlorures ($n < 9$) moléculairement dissous. Les réactions de condensation successives se schématisent ainsi :



et ainsi de suite...,

ou :



Ces formules n'ont pas la prétention de donner la constitution des produits d'hydrolyse, mais simplement, comme on l'a déjà dit, de représenter leur composition et leurs possibilités de réaction avec l'eau. L'important est qu'elles expriment des *analyses chimiques*, et donnent des renseignements quantitatifs sur les échanges qui ont lieu, au cours de l'hydrolyse lente, entre les diverses phases en présence.

Heymann a poussé bien plus loin ses recherches. Prenant la question à revers, il a étudié l'attaque par l'acide chlorhydrique d'oxydes ferriques de provenances diverses. Disons seulement qu'il n'a pas pu établir la validité de la loi du produit de solubilité pour l'hydroxyde ferrique, ni trouver une loi de vitesse de réaction pour la dissolution de cet hydroxyde dans l'acide chlorhydrique ⁽¹⁾. Notons qu'il a été amené à indiquer qu'il ne suffit pas, pour définir la micelle, de donner le rapport du chlore au fer qui entrent dans sa constitution. Il se trouve dans la nécessité de parler de chlore intérieur et

(1) Nous avons vu plus haut qu'il a établi directement le caractère autocatalytique de l'hydrolyse lente.

de chlore extérieur. Nous verrons (cf. chapitres I et II) comment cette distinction se précise — et devient expérimentalement accessible — lorsqu'on distingue, dans la micelle, le granule et la couche double.

En résumé, l'hydrolyse lente des sels ferriques est chimiquement bien connue. L'expérience a écarté les « théories générales », basées sur une connaissance insuffisante des faits. En même temps elle a fait ressortir la méthode correcte d'étude de l'hydrolyse lente : il faut *coordonner l'évolution des propriétés colloïdales* (analyse par ultra-filtration, coagulation, effet Tyndall, etc...) et *celle des propriétés ioniques* (conductivité, pH , réactions spécifiques).

Tout cela a été acquis à grand'peine. Les phénomènes, en effet, sont tels que l'hydrolyse lente des sels ferriques, qualitativement très frappante, se trouve être, quantitativement, d'une étude difficile. En voici quelques raisons : 1° dans ces solutions, la mesure du pH a été longtemps impraticable ; 2° la réaction n'étant pas complète, l'analyse cinétique du phénomène est pratiquement impossible ; 3° les réactions primaires d'hydrolyse et les réactions secondaires de condensation donnant toutes lieu à une libération d'acide chlorhydrique, on devait fatalement confondre ces deux catégories de faits ; 4° enfin l'oxyde ferrique, ou les oxychlorures résultant de l'hydrolyse, peuvent prendre plusieurs degrés d'hydratation bien définis, ce qui est une cause supplémentaire de complication (12).

Nous allons voir que les phénomènes sont plus clairs dans le cas du chlorure stannique.

SOLUTIONS DE CHLORURE STANNIQUE

Comme nous venons de le dire, l'étude complète de ces solutions exige la coordination des observations relatives aux propriétés ioniques et aux propriétés colloïdales. Or, les

nombreux travaux consacrés jusqu'ici aux solutions de chlorure stannique ne marquent pas qu'on ait eu le souci d'examiner systématiquement, dans leurs relations mutuelles, ces deux ordres de propriétés. Là où est poursuivie l'étude ionique, il arrive qu'on mentionne à peine l'existence de la phase dispersée ; inversement, l'exposé de la condition colloïdale des produits d'hydrolyse comporte des données insuffisantes sur l'état des solutions-mères. Une simple bibliographie ne saurait donc fournir le synoptique souhaitable.

Le présent travail est destiné à tracer un tableau de la constitution et de l'évolution des solutions de chlorure stannique. Aussi semble-t-il préférable de ne pas présenter à part les résultats des recherches antérieures. Ils trouveront une place plus logique au cours de l'exposé d'expériences qu'ils recourent, ou qu'ils suggèrent.

REMARQUES

Je noterai ici quelques faits curieux signalés dans divers mémoires et dont l'étude mérite d'être reprise.

1°. Soient deux sels ferriques, qui, à une concentration donnée, subissent une hydrolyse lente importante ; si on mélange leurs solutions de façon à conserver la même concentration en fer, l'hydrolyse lente disparaît, ou, à tout le moins, est considérablement atténuée (Berthelot). De même, Meunier, Sisley et Génin (13) ont constaté que les solutions mixtes de chlorures d'étain et de titane ne montrent plus d'hydrolyse lente.

2°. En étudiant des solutions de chlorure ferrique assez concentrées, Malfitano a vu leur conductivité varier par sauts brusques (15). J'ai observé une fois au moins un phénomène analogue sur une solution 0,3 *n* de chlorure stannique.

HYDROLYSE LENTE ET RÈGLE « DU CORPS DE FOND »

Wo. Ostwald (14) a énoncé la règle dite « du corps de fond » (Bodenkörperregel, solid phase rule) qu'on peut exposer de la façon suivante :

Soit un corps de fond susceptible d'être dispersé dans une solution donnée. Si, à un volume toujours le même d'une solution peptisante déterminée, on ajoute des quantités croissantes du corps de fond, on constate que la quantité peptisée μ augmente, passe par un maximum, puis décroît, à mesure que la masse m du corps de fond augmente. Si l'on accroit la quantité d'agent peptisant contenue dans le volume de solution employé, le maximum de μ augmente en valeur absolue, et se déplace dans le sens des m croissants.

Le nombre des vérifications expérimentales est important et concerne des substances très diverses. Le champ d'application de la règle comprend, semble-t-il, tous les colloïdes réversibles, les émulsoides et les suspensoïdes.

Cette règle caractérise, entre solution et phase solide, une relation qui semble en opposition avec les règles classiques de l'équilibre hétérogène.

Je ne pense pas qu'il faille en chercher l'application au cas de l'hydrolyse lente. En effet, d'une part, cette règle vaut pour le phénomène de dispersion d'un colloïde floculé ; il n'est pas à ma connaissance qu'on l'ait appliquée au cas de la floculation spontanée d'un colloïde ; souvent même d'ailleurs, dans l'hydrolyse lente, il n'y a pas floculation au sens brutal du terme : le colloïde grossit et devient moins stable sans qu'il apparaisse nécessairement un « corps de fond ». D'autre part, dans les cas habituels de peptisation, la quantité du stabilisant est stoechiométriquement faible par rapport à celle du corps à disperser. L'hydrolyse lente, au contraire, offre cette particularité qu'il y a, en toutes circonstances, équivalence stoechiométrique entre le nombre d'atomes du

métal renfermés dans le colloïde, et le nombre de molécules d'acide libérées.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne sous la direction de M. le Professeur M. Guichard. Je ne saurais assez reconnaître ce que je dois à sa bienveillance, à ses conseils, à sa critique pertinente et modérée. Je dois également remercier M. le Professeur G. Urbain, qui a bien voulu présider cette thèse, après en avoir présenté les principaux résultats à l'Académie des Sciences ; c'est d'ailleurs dans son laboratoire que j'ai pu obtenir les spectres Raman des solutions concentrées de chlorure stannique et ceux des corps purs de comparaison. Les spectres des solutions diluées ont été pris au laboratoire de M. le Professeur Dupont. Je désire le remercier ici, ainsi que ses collaborateurs, Mlle Grédy et M. Piaux, de l'accueil obligeant qui m'a été réservé. Je n'ai pas trouvé de moindres facilités auprès de M. le Professeur J. Duclaux, dans le laboratoire de qui j'ai pu réaliser les mesures d'absorption lumineuse et essayer les mesures de rigidité rapportées au chapitre III. Je n'aurai garde enfin d'oublier M. M. Geloso, maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique, assistant au laboratoire, de qui les conseils et l'encouragement ont facilité mon travail.

Enfin, j'ai reçu, successivement, l'aide matérielle de la Fondation Arconati-Visconti, du Comité des Industries Chimiques, et de la Caisse Nationale des Sciences, toutes Institutions auxquelles j'exprime ici mes remerciements.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

1. R. DUBRISAY. — *C. R.*, **148** (1909), p. 836 ; **149** (1909), pp. 122 et 451.
- JEILINEK et KÜHN. — *Z. phys. Chem.*, **105** A (1923), p. 337.
- PALLU. — *Thèse Paris*.
- HOITSEMA. — *Z. phys. Chem.*, **17** A (1895), p. 622.

2. L. PÉAN DE SAINT-GILLES. — *Ann. Chim. Phys.* [3], **46** (1856), p. 47.
3. W. CRUMM. — *Ann. Chim. Phys.* [3], **41**, p. 185.
4. M. BERTHELOT. — *Ann. Chim. Phys.* [4], **30** (1873), p. 145.
5. DEBRAY. — *C. R.*, **68** (1869), p. 913.
6. KRECKE. — *Arch. Nederl.*, **6** (1871).
TICHBORNE. — *Proc. Roy. Irish Acad.* (1871).
7. G. FOUSSEREAU. — *Ann. Chim. Phys.* [6], **11** (1887), p. 383 ; [6], **12** (1887), pp. 393 et 553.
8. C. L. WAGNER. — *Monatsh. Chem.*, **54** (1913), pp. 95 et 931.
9. A. TIAN. — *J. Chim. Phys.*, **19** (1921), pp. 190-216.
10. E. HEYMANN. — *Z. anorg. Chem.*, **171** (1928), 18 ; *Kolloid Z.*, **47** (1929), p. 325 ; **48** (1929), 25.
11. R. H. BOGUE. — *J. amer. chem. Soc.*, **42** (1920), p. 2575.
12. BÖHM. — *Z. anorg. Chem.*, **145** (1925), p. 209.
G. JANDER et A. WINKEL. — *Z. anorg. Chem.*, **193** (1930), p. 1.
13. L. MEUNIER, P. SISLEY et F. GÉNIN. — *Chim. et Ind.*, **27** (1932), p. 1017.
14. W. OSTWALD. — *Kolloid Z.*, **43** (1927), p. 249.
15. G. MALFITANO. — *Ann. Chim. Phys.* [8], **25** (1912), pp. 159-253.

Autres mémoires sur l'hydrolyse lente du chlorure ferrique :

- GOODWIN. — *Z. physik. Chem.*, **31 A** (1896), p. 1.
 ANTONY et GIGLI. — *Gazz. Chim. Italiana*, **25** (1895), p. 1 et **26** (1896), p. 293.
 AUMÉRAS. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **1** (1934), p. 914.
 WIEDEMANN. — *Pogg. Ann.*, **5** (1878), p. 45.

Hydrolyse des sels de chrome ; constitution des colloïdes chromiques :

- E. J. SCHOEFFER et H. C. JONES. — *Amer. chem. J.*, **49** (1913), 207.
 L. MEUNIER et P. CASTE. — *C. R.*, **172** (1921), p. 1488.
 BJERRUM et FAURHOLT. — *Z. phys. Chem.*, **130 A** (1927), p. 584.
 A. W. THOMAS et F. C. WICKLEN. — *J. amer. chem. Soc.*, **56** (1934), p. 794.

Hydrolyse des sels d'aluminium : colloïdes à base d'aluminium :

A. W. THOMAS. — *J. amer. chem. Soc.*, **54** (1932), p. 841.

Hydrolyse des composés de titane :

KAYSER. — *Z. anorg. Chem.*, **138** (1924), p. 43.

ATANASIU. — *Bull. Chim. Soc. Romana*, **27** (1924), p. 81.

Voir aussi (13) :

N. PARAVANO et P. CAGLIOTTI. — *Gazz. chim. Italiana*, **64** (1934), pp. 429 et 450.

Hydrolyse du chlororuthénate de potassium :

LIND et F. W. BLISS. — *J. amer. chem. Soc.*, **31** (1909), p. 868.

FREUNDLICH et PARIS. — *Kolloid Z.*, **40** (1926), p. 16.

CHAPITRE I

VUE D'ENSEMBLE SUR L'ÉVOLUTION DES SOLUTIONS DE CHLORURE STANNIQUE. ÉTUDE ANALYTIQUE ET IONOMÉTRIQUE

Le processus à étudier est très apparent : les solutions aqueuses de chlorure stannique, lorsqu'elles ne sont pas trop concentrées, évoluent spontanément en laissant se former, puis se déposer, un produit d'hydrolyse colloïdal. Il s'agit de préciser autant que possible les circonstances diverses de ce phénomène, et d'en tirer, le cas échéant, des indications d'ordre général.

PRODUITS ET MÉTHODES D'ANALYSE. — On part du produit pur commercial $\text{Cl}^4\text{Sn} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Dosage du chlore : on précipite ClAg , on filtre, et on titre en retour, au sulfocyanure, l'excès de nitrate d'argent ⁽¹⁾.

Dosage de l'étain : 1^o électrolyse, suivant Lassieur ⁽²⁾, en milieu chlorhydrique, en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine ;

2^o réduction en milieu chlorhydrique par du fil d'aluminium ; puis le sel stanneux obtenu est titré à l'aide d'une solution de bromate de potassium, en présence d'iodure de potassium et d'empois d'amidon ⁽³⁾, tout cela sous une atmosphère d'anhydride carbonique.

Fermeture du cycle des liqueurs titrées : On réduit la solution de bromate, à laquelle on a ajouté un excès de

⁽¹⁾ I. M. KOLTHOFF, *Die Massanalyse*, 2, 218.

⁽²⁾ A. LASSIEUR, *Electroanalyse rapide*, 106.

⁽³⁾ I. M. KOLTHOFF, *Die Massanalyse*, 2, 443.

nitrate d'argent, par un courant de gaz sulfureux : l'excès de ce dernier est éliminé par ébullition en présence d'acide nitrique, et l'on titre en retour par le sulfocyanure. On peut ainsi rapporter toutes les liqueurs titrées employées à celle de nitrate d'argent. La valeur absolue du titre n'est pas alors d'importance considérable.

J'ai vérifié, par les deux méthodes de dosage de l'étain, que, dans divers échantillons du produit commercial employé, le rapport atomique Cl/Sn est, à 0,2 0/0 près, celui qu'exige la formule Cl_2Sn .

Pour chaque solution, la teneur en étain et la teneur en chlore ont été déterminées sur la liqueur primitive d'une part, et, d'autre part, au bout de temps d'évolution divers, sur les liquides obtenus après centrifugation ou ultra-filtration, dans les conditions définies ci-dessous. Par différence, on obtient la quantité et la composition de la phase solide séparée par ces opérations.

Centrifugation : Sauf spécification contraire, elle est prolongée une heure, à la vitesse de 3 000 tours/min. On verra plus loin qu'on obtient ainsi l'effet maximum.

Ultra-filtration : Les ultra-filtres ont été préparés suivant la méthode de Bechold et Koenig (1), avec du collodion acétique à 10 0/0. La matière première est de la nitrocellulose à 11,3 0/0 d'azote (1). D'après Bechold, ces ultra-filtres

(1) La technique de préparation est la suivante : un creuset de céramique poreuse est lavé à l'eau distillée par aspiration à la trompe à eau. Puis, en interrompant l'aspiration, on remplit le creuset de collodion; on rétablit l'aspiration pendant 30 secondes, puis on verse le collodion qui remplit le creuset en tournant constamment celui-ci, de façon à conserver sur ses parois une couche régulière et pas trop épaisse. On noie alors le creuset dans l'eau froide, où on le laisse quelques heures, pour coaguler la nitrocellulose. La membrane et son support sont débarrassés d'acide acétique par lavage (avec aspiration) au moyen d'eau distillée, et éventuellement d'une solution faible d'ammoniaque. Le filtre est alors prêt pour l'emploi. On rince l'intérieur avec une portion de la solution à filtrer, et rejette les premières portions filtrées qui ont, elles, rincé l'intérieur de la membrane et du creuset. Le nettoyage s'effectue en arrachant la membrane et traitant le creuset par le mélange sulfochromique chaud, ce qui exige ensuite de longs rinçages à l'eau chaude.

arrêtent les protéoses. J'ai vérifié qu'ils retiennent intégralement les particules d'un certain sol d'or, particules qui, supposées sphériques, auraient un diamètre inférieur à $100 \text{ \AA}$ ⁽¹⁾.

Le *pH* a été mesuré à l'aide de l'électrode à quinhhydrone.

Les solutions sont obtenues par dilution d'une solution stock de forte concentration, ou par dissolution dans peu d'eau d'un poids donné du produit, et dilution subséquente ⁽²⁾. Elles sont conservées dans des flacons de verre Pyrex, à la température du laboratoire ($20 \pm 5^\circ \text{C.}$). L'essai suivant renseigne sur l'attaque possible des récipients : une solution $0,94 \text{ n}$ a été soumise, trois mois après sa préparation, à l'examen spectrographique. On ne décèle pas trace de silicium. La raie du sodium est plus intense qu'elle ne l'est normalement dans l'eau distillée du laboratoire, ou dans une solution fraîche du chlorure stannique utilisé (dont ClNa est une impureté fréquente, provenant d'une préparation éventuelle par oxydation de l'étain par le chlorate de sodium). Il y a donc eu une très légère attaque du vase, mais son importance est inférieure à la précision des mesures effectuées.

CARACTÈRES DE L'ÉVOLUTION. — Pour fixer les idées, nous indiquerons dès maintenant les faits suivants, résultats de l'étude qui va être exposée :

(1) Voir D. SACHS, *J. Chim. Phys.*, **29** (1932), 285. L'auteur a bien voulu me donner la quantité nécessaire de ce sol assez exactement défini.

(2) Il me semble utile de toujours préparer les solutions à partir de solutions plus concentrées. L'état initial est ainsi mieux défini. Par exemple, si on prépare une solution contenant 30 g./l. de $\text{Cl}^{\text{I}}\text{Sn}5\text{H}^2\text{O}$ en mettant 30 g. de sel en présence d'un litre d'eau, on passe par toute une série de solutions plus diluées que celles que l'on désire préparer, et certaines de ces solutions peuvent évoluer assez vite ; en fait, j'ai souvent observé, en pareil cas, que la solution, aussitôt préparée, présente une légère opalescence, qui disparaît en une ou quelques heures. Si, au contraire, on prépare une solution beaucoup plus concentrée et qu'on la dilue rapidement, on obtient toujours, à l'origine, une solution bien claire. Par chance, le chlorure stannique est très soluble, et la technique que je préconise est d'une application facile.

Les propriétés ioniques et micellaires ne s'accompagnent pas dans leur évolution. La variation des premières commence dès la dissolution, et atteint son terme — ou est tout près de l'atteindre — lorsque commencent à se manifester les propriétés micellaires : possibilité de séparation d'hydrate stannique par ultra-filtration, modification de la viscosité. Ces propriétés micellaires apparaissent ainsi après une période d'induction pendant laquelle les propriétés ioniques accomplissent leur évolution. Deux propriétés micellaires toutefois, se révèlent dès la dissolution, si la solution n'est pas trop concentrée : le phénomène de Tyndall, et la précipitation par le sulfate de sodium des solutions de chlorure stannique (2, 3), cette dernière évoluant en même temps que les propriétés ioniques.

Tout d'abord, le tableau I et la figure 2 donnent une vue d'ensemble de l'hydrolyse des solutions de chlorure stannique, entre les concentrations de 0,001 n et 1,0 n environ (la solution normale contient 0,25 mol./l. de Cl^4Sn).

TABLEAU I

n	$\log n$	p_H initial (26° C.)	p_H après 80 j (20° C.)	Observations
0,939	$\bar{1},973$	0,45	0,20	N'abandonne rien à l'ultra-filtre après 4 mois.
0,375 ₀	$\bar{1},575$	0,60	0,57	Louche en 24 heures ; précipitation spontanée en quelques jours.
0,0939	$\bar{2},973$	1,11	1,12	{ Précipitation spontanée en 24 heures.
0,0469 ₅	$\bar{2},672$	1,41	1,41	
0,00939	$\bar{3},973$	2,08	2,10	{ Précipitation spontanée en 6 à 8 heures.
0,00469 ₅	$\bar{3},672$	2,35	2,35	
0,000939	$\bar{4},973$	3,06	3,02	

La figure 2 représente, en fonction de $\log n$, la valeur du p_H final des solutions de chlorure stannique (points ronds).

La courbe, jalonnée par les points marqués d'une croix, est relative au pH de solutions pures d'acide chlorhydrique, calculés d'après les coefficients d'activité donnés par Scatchard (4), à la température de 25° C. Les points représentatifs des solutions de chlorure stannique se placent parfaitement sur cette courbe, jusqu'à la concentration de $0,1\ n$ au moins.

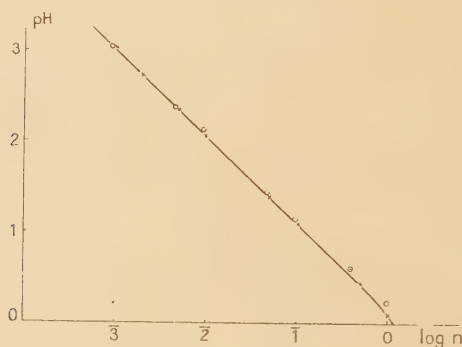


Fig. 2. — Courbe d'hydrolyse des solutions de chlorure stannique comparée à la courbe de dilution de l'acide chlorhydrique ; abscisses : logarithme de la normalité ; ordonnées : pH des solutions. Les croix se rapportent à l'acide chlorhydrique, les points au chlorure stannique.

L'hydrolyse des solutions de concentration inférieure à $0,1\ n$ est donc pratiquement complète ; ces solutions précipitent spontanément avec une grande facilité. Pour les solutions plus concentrées, l'hydrolyse n'est pas totale. La comparaison avec la courbe relative à l'acide chlorhydrique donne les degrés d'hydrolyse suivants :

$$\begin{aligned} n &= 0,375^6 & \text{degré d'hydrolyse : } 93 \text{ o/o.} \\ n &= 0,939 & \text{degré d'hydrolyse : } 83 \text{ o/o.} \end{aligned}$$

Ces nombres (1) — dont le mode de calcul fera l'objet de

(1) Collins et Wood (5) ont donné des valeurs un peu moins fortes du degré d'hydrolyse (méthode par la catalyse de saponification de l'acétate de méthyle). Cela peut tenir à ce qu'ils opéraient sur des solutions assez fraîches, alors que les nombres ici donnés sont obtenus à partir de solutions ayant évolué deux mois au moins.

réserves ultérieures — ne représentent, en tout état de choses, que des ordres de grandeur. Ils sont, en effet, obtenus graphiquement, et l'erreur peut atteindre 0,04 unité pH , soit près de 10 0/0 (1).

Ainsi, dans le domaine de concentration qui nous intéresse, l'hydrolyse est pratiquement complète, à température ordinaire. On gagne en simplicité sur le cas du chlorure ferrique.

La dernière colonne du tableau I montre que la croissance des micelles est d'autant plus aisée que la concentration de la solution est plus faible : en solution diluée, il y a précipitation et rassemblement du précipité en 8 heures environ ; au contraire, une solution 0,94 n n'abandonne rien sur l'ultra-filtre, même après 4 mois d'existence. Elle présente cependant un effet Tyndall, qui subsiste après ultra-filtration. Tout cela est, dans l'ensemble, en accord avec les observations de Kohlrausch (6) : il remarque que les solutions de chlorure stannique de concentration supérieure à 0,5 n . ne se troublent qu'après des mois (2). Jander, Busch et Aden (7) donnent, comme limite acide de précipitation de l'hydrate stannique (mesures de coefficient de diffusion) la valeur approximative $pH = 0,9$. Il y a là encore une concordance qualitative, qu'on peut tenir pour satisfaisante, si l'on remarque que ces derniers auteurs utilisent, non pas du chlorure stannique pur, mais des solutions de stannate de

(1) La mesure électrométrique du pH , faite à 1 mV. près donne une précision d'environ 0,02 unité pH . Or :

$$\delta pH = 0,02 = |\delta \log [H]| = \frac{1}{2,32} \frac{\delta [H]}{[H]} ; \text{ d'où } \frac{\delta [H]}{[H]} = 4,6 \text{ 0/0.}$$

(2) Par contre, il indique que les solutions plus diluées que 0,01 n se troublent moins vite que les solutions de concentration intermédiaire, 0,1 n par exemple. Ces indications se retrouvent, déformées de la façon suivante, dans des traités anglais et français de Chimie Minérale : « Quand la concentration est comprise entre 0,01 n et 0,5 n , il se dépose, à la longue, de l'acide stannique. Plus diluées ou plus concentrées, les solutions restent claires ». Je n'ai pas observé pareille chose. La vitesse de floculation semble croître de façon continue avec la dilution.

sodium, acidulées par de l'acide chlorhydrique. Ils se trouvent donc en présence d'un excès d'ions Cl^- et de chlorures alcalins dont le pouvoir peptisant pour l'hydrate stannique est connu (cf. Smith (8)). En outre, leurs mesures de pH sont, de leur propre aveu, peu précises (1).

(1) Ces essais font partie d'une série de travaux entrepris sous la direction de Jander, et destinés à donner des renseignements sur la constitution des colloïdes minéraux. A la solution saline étudiée est superposée une solution identique, au colloïde près. Une série de dosages, effectués après des temps divers, à des niveaux différents par rapport à la surface de séparation, permet de calculer le coefficient de diffusion D du colloïde (poids ayant traversé l'unité d'aire de la surface de séparation dans l'unité de temps). On sait que le coefficient D est lié au poids moléculaire M par la relation : $D^2 M = K$, K étant une constante indépendante de la nature de la substance diffusante. Sa valeur numérique a été établie dans un cas particulier. Les résultats relatifs à l'oxyde stannique sont réunis dans la figure 3, calquée sur celle publiée par Jander, Busch et Aden. Les valeurs maxima de

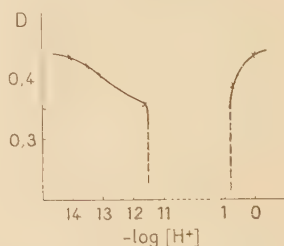


Fig. 3. — Coefficient de diffusion du produit d'hydrolyse des solutions de stannate de sodium additionnées d'acide chlorhydrique en fonction du pH (Jander, Busch et Aden).

D (pour pH 11, ou 0,9) sont de l'ordre de grandeur qui correspond à des molécules simples ou très faiblement polymérisées. On devrait en conclure que pour des pH supérieurs à 11 ou inférieurs à 0,9, l'oxyde stannique serait moléculairement dissous ; les solutions qui le renferment devraient donc être stables. Dans l'intervalle de pH 11 à pH 0,9 au contraire, il serait associé, colloïdal. Par suite, dans toute solution de chlorure stannique de pH supérieur à 0,9 il y aurait floculation spontanée du produit d'hydrolyse ; rien de tel, au contraire, dans les solutions de pH inférieur à cette valeur critique. Ceci n'est que grossièrement exact ; nous verrons plus tard, en effet, qu'une solution *an* de chlorure stannique, dont le pH est négatif, évolue, très lentement il est vrai, pour donner un colloïde. L'influence des chlorures alcalins présents dans les solutions de Jander me semble suffire à expliquer ces divergences.

Donc, dans le domaine de concentration étudié ici, les solutions de chlorure stannique sont à peu près totalement hydrolysées. La phase dispersée y est le siège de processus d'agré-
gation d'autant plus lents que la concentration est plus grande.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE QUELQUES SOLUTIONS. — Les tableaux suivants contiennent l'ensemble des déterminations effectuées sur diverses solutions, rangées par ordre de concentration décroissante. La valeur *précise* de la concentration étant assez peu importante, on exprime l'étain et le chlore dosés en parties pour cent de la teneur, en ces mêmes éléments, de la liqueur mère.

On voit d'abord que ni l'ultra-filtre ni son support n'adsorbent d'étain ni de chlore, puisque, au début de l'évolution, on a retrouvé, après ultra-filtration, la totalité de l'un et de l'autre, à la précision près des analyses (voir tableaux II et III).

TABLEAU II

Solution 0,48 *n* environ.

Age	p_H	Sn en solution		Cl en solution	
		ultra-filtration	centrifugation	ultra-filtration	centrifugation
0 h.	0,63	100		100	
5	0,57		100		100
20	0,52		»		»
48	0,53		»		»
7 j.	0,52		»		»
15		17,5	»	95	»
18		13 0	»	94	»
74	0,50				»

TABLEAU III

Solution 0,34 *n* environ.

Age (h.)	p_H	Sn en solution (ultrafiltration)	Cl en solution (ultrafiltration)
0	0,71	100	100
1		99	99,5
1,5	0,67		
4,5	0,66		
8	0,67		
8,5		97	99,5
26,5		11	
33		13	94
73	0,65	0,98	
148	0,64	0,65	94,7

Dans ces deux exemples, l'expérience a été arrêtée avant qu'aucun sédiment fût séparable par centrifugation. Les solutions étaient cependant nettement troubles (1).

On voit que l'évolution du p_H s'accomplit, pour la majeure partie au moins, pendant une *période d'induction par rapport aux ultra-filtres*, durant laquelle l'ultra-filtration n'arrête pratiquement ni étain ni chlore. Cette observation se trouve corroborée, plus ou moins directement, par les divers résultats suivants.

1° Collins et Wood (5) ont montré que le coefficient de vitesse de l'hydrolyse de l'acétate de méthyle, catalysée par le chlorure stannique, est indépendant de l'état de trouble de la solution. Or, cette catalyse est attribuée aux ions H résultant de l'hydrolyse du chlorure stannique. Le tableau IV confirme que l'opalescence apparaît tout à la fin de la période de variation du p_H .

(1) L'évolution du trouble des solutions de chlorure stannique est particulièrement nette. L'opalescence, à son apparition, est de couleur bleutée; par transparence, la liqueur semble à peine trouble. Avec le temps, l'opacité augmente, la lumière transmise devenant rougeâtre, conformément à la loi en $1/\lambda^4$ qui règle l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la longueur d'onde. Enfin, bien avant la précipitation spontanée, l'opacité est complète, sous faible épaisseur (voir chapitre III).

TABLEAU IV

Age . . .	0 h.	9 h.	24 h.	56 h.	120 h.	6 j.	27 j.
P_H . . .	0,64	0,59	0,58	0,58	0,57	0,57	0,56
	Pas d'opalescence				Opalescence		

2° D'après Kohlrausch (6), l'état de trouble ou de précipitation de la liqueur est sans influence appréciable sur sa conductivité. J'ai observé, en effet, à plusieurs reprises, que, pour une liqueur précipitée, la résistance est la même si les électrodes sont complètement enrobées dans le précipité spontanément rassemblé, ou si celui-ci, après agitation, se trouve réparti dans tout le volume de la solution (¹). En outre, en suivant la conductivité d'une solution de chlorure stannique en fonction du temps, on voit sa variation cesser à peu près en même temps qu'apparaît l'opalescence (tableau V ; expérience sur une solution environ 0,3 n).

TABLEAU V

Age en heures.	0	0,5	1,15	2,67	10	57	120	150	177	200
Conductivité (valeur relative).	100	104	106	110	112	125	128	129	128	128
	Pas d'opalescence						Opalescence			

3° Les tableaux VI, VII, VIII et IX sont relatifs à des solutions moins concentrées que celles dont il vient d'être question. Parmi les données qu'ils contiennent, certaines seront utilisées seulement dans la suite du chapitre. On renverra, alors, au tableau correspondant. Il sera bon, à ce moment,

(¹) Si la théorie de Tian s'appliquait au chlorure stannique, il ne pourrait en être ainsi : en effet, la « rétrogradation supplémentaire » serait maxima au voisinage immédiat du précipité rassemblé ; la conductivité serait alors plus grande après répartition régulière du précipité. Tian avait cru observer un tel fait dans le cas du chlorure ferrique, mais nous avons vu que ses expériences prêtent à critique sur ce point.

de situer ces données à leur place dans l'ensemble de l'évolution : d'où le groupement adopté dans la présentation des résultats expérimentaux.

Pour l'instant, notons seulement que, pour ces nouvelles solutions, la variation du pH avec le temps est insignifiante (colonne I); en même temps, la quasi-totalité de l'étain qu'elles contiennent est arrêtée par l'ultra-filtre dès la dissolution (colonne V). On a vu également (tableau I) que, entre le pH initial et le pH final des solutions de chlorure stannique, la différence ne devient appréciable que pour des concentrations supérieures à 0,1 n , et croît alors avec la concentration. De même, Foster (9) n'a pas pu déceler de variation dans la conductivité de solutions de chlorure stannique plus diluées que 0,1 n ; il les considère comme totalement hydrolysées dès d'origine.

TABLEAU VI

Solutions 0,14 n environ.

Age (heures)	pH		Sn en solution		Cl en solution	
	sol brute	sol. centri- fugée	centri- fugation	ultra- filtration	centri- fugation	dépôt spontané
0	1,03		100		100	
5	1,02		100		100	
20	1,03		85,2		100	
24	1,01		39,4		99,5	
29	1,01		14,9		98	
45	1,00		4,3		97,6	
72	1,00		1,57		97,6	
120	0,99		0,43		100	
170	»		»		»	98
194	»		»		100	98
218	»		»		100	98
266	»		»		100	98
336	0,97		»		100	98
0	1,02		100	»	100	
3	»		100	0,6	»	
72	»		»		99,5	98,5
144	0,98	0,98	»		100	98,5
216	»		»		100	98
600	0,98		»		100	98,5

TABLEAU VII

Solution 0,1 n environ.

Age (heures)	p_H		Sn en solution (centrifugation)
	sol. brute	sol. centrifugée	
0	1,12		100
24	1,09	1,07	92
43			88,5
48	1,08	1,08	54,5
51	1,09		36,4
66	1,06		14,8
75	1,06		7,9
98	1,06		2,46
118	1,09		1,48
160	1,10	1,10	0,98
432	1,08		

TABLEAU VIII

Solution 0,06 n environ.

Age (heures)	p_H	Sn en solution		Cl en solution		
		centri- fugation	ultra- filtration	centri- fugation	dépôt spontané	ultra- filtration
0	1,42	100		100		
2	1,42		2,5			97,4
24	1,39	5,75		100	98,5	
72				100	98	
538	1,41			100	98	

TABLEAU IX

Solution 0,02 n environ

Age (heures)	p_H	Sn en solution (centri- fugation)	Age (heures)	p_H	Sn en solution (centri- fugation)
0	1,75	100	28	1,78	4,05
4	1,78	100	52	1,78	3,15
9	1,77	100	101	1,78	1,3

RÉPARTITION DE L'ÉTAIN ENTRE LA SOLUTION ET LES MICELLES.

— Quel que soit le critérium de précipitation adopté (pores de l'ultra-filtre, dimension minima des grains centrifugeables), la courbe de répartition de l'étain entre la solution et les micelles, en fonction de l'âge de la solution, a l'allure indiquée par la figure 4 (méthode de centrifugation, solution 0,14 n environ), et que Meunier, Sisley et Génin (3) ont déjà signalée, en utilisant la méthode de centrifugation. On y distingue :

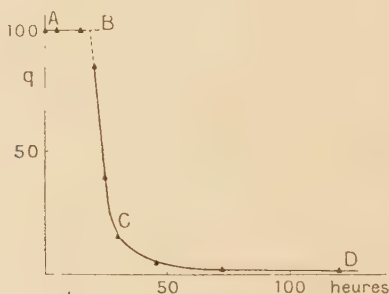


Fig. 4. — Répartition de l'étain entre la solution et le colloïde au cours de l'évolution des solutions de chlorure stannique. Abscisses : âge de la solution en heures ; ordonnées : proportion d'étain non arrêté par centrifugation ou ultra-filtration.

1° La portion AB (*période d'induction*) dont la durée dépend de la méthode choisie (elle est plus longue pour la centrifugation que pour l'ultra-filtration). Cette durée diminue si la concentration diminue et si la température s'élève. Elle peut s'annuler. Elle est en outre sous la dépendance d'un effet de paroi (1).

2° La portion BC : elle est de courte durée. Il est raisonnable de supposer que les grains formés dans les solutions de chlorure stannique, se trouvant dans des conditions aussi semblables que possible, croissent à peu près de même

(1) Voir chapitre II, p. 54.

façon, et se trouvent retenus presque tous au même moment par un trieur de caractéristiques données.

3^o La portion CD le long de laquelle le système tend vers un état d'équilibre, ou, tout au moins, de non-variation spontanée. L'hydrate stannique finit par se séparer de lui-même.

Nous verrons ⁽¹⁾ que la coagulation *provoquée* par addition de sulfate de sodium évolue de façon comparable.

RÉPARTITION DU CHLORE ENTRE LA SOLUTION ET LES MICELLES.

— La méthode d'ultra-filtration montre la fixation, sur les micelles d'hydrate stannique, d'une faible quantité de chlore (5 o/o au plus du chlore total ; tableaux II, III et VIII).

Les résultats obtenus par centrifugation sont moins simples. Pendant le temps correspondant à la branche BC, on constate (tableaux VI et VIII) que le sédiment centrifugé (une heure à 3000 tours/min.) retient 2 o/o environ du chlore total. Puis, pendant CD, on retrouve, dans la liqueur claire qui, après la centrifugation, surmonte le culot d'hydrate stannique, *la même concentration en chlore que dans la solution-mère*. Mais si on détermine la concentration en chlore de la solution claire obtenue par dépôt spontané, on trouve un déficit d'environ 2 o/o sur cette concentration initiale. Le phénomène est constant. La différence observée, quoique faible, excède, sans doute aucun, les erreurs d'analyse : elle correspond, dans les titrages, à des variations atteignant 0,3 à 0,5 cm³ de la solution de sulfo-cyanure ; les divergences entre diverses déterminations du même échantillon ne dépassent jamais 0,1 cm³, et sont, en général, de 0,05 cm³.

Le tableau X montre l'influence, sur ce phénomène, des conditions de centrifugation (2 séries de mesures).

(¹) Chapitre II, p. 46.

TABLEAU X

Vitesse de rotation . .	0	1500 tours/min.		3000 tours/min.	
Durée		10 min.	8 h.	10 min.	1 h.
Concentration en Cl de la sol. claire, en o/o	98,5	98,5	98,5		99,5
de la conc. initiale .	98,0	98,2	98,0	98,0	100

Le volume occupé par le précipité (les tubes de la centrifugeuse sont gradués) est le même dans les expériences des trois dernières colonnes; il est beaucoup moindre que le volume du précipité spontanément séparé. Si, en outre, le culot centrifugé 1 heure à 3000 tours est, par simple agitation, remis en suspension dans la solution dont il provient, on constate, après qu'il s'est de nouveau séparé de lui-même, qu'il n'a pas réabsorbé de chlore. Il n'y a donc pas lieu de faire intervenir, dans ces expériences, de correction relative au volume du précipité, ou au volume de solvant qui le gonfle ⁽¹⁾.

La comparaison des deux dernières colonnes du tableau X permet de comprendre que le phénomène ici décrit ait échappé à Meunier, Sisley et Génin (3) : ils se bornaient, en effet, à une centrifugation de 15 min. à 3000 tours/min.

Le chlore qui peut ainsi rester lié aux micelles ou passer en solution apparaît, dans ce dernier cas, sous forme d'acide chlorhydrique. On le prouve aisément par de simples titrages au moyen d'une solution de potasse (indicateur : la phénolphthaléine ; on opère à l'ébullition). Voici un exemple de telles déterminations :

(1) C'est dire que la solution qui imbibe le précipité a la même composition que la solution qui le surmonte ; on pouvait déjà le déduire des mesures de conductivité rapportées plus haut (p. 33).

	Dosage de Cl	Dosage de l'acidité
Sol. par dépôt spontané : 10 cm ³ correspondent à	16,45 cm ³ de CNSNH ⁴	32,65 de HOK
Sol. par centrifugation : 10 cm ³ correspondent à	16,70 —	33,15 —
Différence o/o	1,51	1,51

Cette variation d'acidité n'est pas décelable par des mesures de pH : on a vu, en effet (tableaux VI et VII) qu'il n'y a pas de différence systématique entre le pH des solutions brutes et celui des liquides clairs qu'elles donnent par centrifugation. Cela ne surprend pas si l'on se rappelle (cf. note, p. 29) que la sensibilité des mesures de pH correspond à une variation relative d'environ 40 0/0 de la concentration des ions H ; or les différences que l'on manifeste ici atteignent au plus 2 0/0.

Pour interpréter de telles expériences, il faut se rappeler qu'une particule colloïdale est formée d'un *granule* solide, chargé électriquement soit par les ions qu'ont tendance à émettre ses molécules superficielles, soit par des ions adsorbés. Cette charge entraîne, au voisinage du granule, une répartition des ions de la solution différente de la répartition statistique, et telle que les ions de signe contraire à celui du granule soient en excès. L'ensemble du granule et de la pellicule liquide ainsi modifiée (dite *couche double diffuse*) qu'il entraîne à son voisinage, constitue la micelle.

Supposons donc que le granule soit formé d'*oxyde stannique hydraté pur*, positivement chargé par les ions Sn^{+++} qu'il a tendance à émettre. La couche double est formée par une accumulation d'ions Cl^- . Dès lors, une centrifugation *assez rapide et assez prolongée* peut, après avoir rassemblé les micelles, en exprimer, pour ainsi dire, la pellicule liquide. Les ions Cl^- de la couche double se répartissent

dans le liquide intermicellaire, cessant ainsi d'échapper à l'analyse chimique ; ils sont remplacés, autour du granule, par des ions OH^- en quantité sensiblement équivalente : la solution devient, en effet, plus acide, et le précipité modifié, remis en suspension dans cette même solution, ne reprend plus de chlore, comme nous l'avons vu plus haut.

Telle est l'image que l'expérience donne du colloïde présent dans les solutions de chlorure stannique, après une évolution assez longue pour qu'il se produise une précipitation spontanée. Cette image est confirmée par des analogies diverses :

1° Wilstätter, Kraut et Frémery (11) ont pu obtenir de l'hydrate stannique pur par des centrifugations et lavages successifs ; Malfitano (11 *bis*) a préparé de même de l'hydrate ferrique exempt de chlore.

2° Mecklemburg (12), par l'étude du transport électrique et de la coagulation des sols négatifs d'oxyde stannique, a pu établir leur constitution : un granule d'oxyde hydraté, superficiellement chargé par des ions SnO_3^{3-} (ou $\text{Sn}(\text{OH})_6^{3-}$), et une couche double d'ions Na^+ ou K^+ . Il y a une parfaite correspondance entre la structure d'un tel sol négatif et celle du colloïde positif ici étudié. L'analogie est d'autant plus convaincante que les méthodes employées dans les deux cas sont très différentes.

3° Mac Bain et Mac Clatchie (13) ont constaté que si l'on soumet à l'ultra-filtration un sol donné d'oxyde ferrique, la composition du liquide récolté dépend de la pression de filtration. Ce phénomène se comprend en supposant que sous faible pression l'ensemble granule + couche double est arrêté par l'ultra-filtre ; à mesure que la pression augmente, une fraction de plus en plus importante de la couche double est forcée à travers la membrane.

En résumé, à la précision près des analyses (0,5 o/o) le granule du produit d'hydrolyse évolué est constitué par de l'oxyde stannique hydraté pur. La nature de la couche

double dépend des conditions dans lesquelles s'est effectuée la séparation des phases ⁽¹⁾.

Ce dernier fait montre que l'on doit être très prudent lorsqu'on parle de degré d'hydrolyse d'une solution saline, ou lorsqu'on donne une formule à un produit d'hydrolyse, si un colloïde intervient dans la réaction. C'est pourquoi il ne faut pas attribuer aux degrés d'hydrolyse donnés page 26, et déduits de mesures de pH — tant d'après mes expériences que d'après celles de Collins et Wood — d'autre valeur que celle d'un ordre de grandeur. Les nombres en question sont, en tout état de choses, des minima, puisqu'une partie de l'acide chlorhydrique est dissimulée à la mesure effectuée. Les degrés d'hydrolyse ainsi déterminés sont, rappelons-le, d'environ 80 à 90 o/o ; si on les déterminait en dosant l'étain qui passe à travers l'ultra-filtre, on trouverait 99,99 ; ce dernier nombre pourrait être trop fort ; il faut préciser en dosant le chlore du granule.

Mais la centrifugation ne permet pas à tout moment de l'évolution de retrouver tout le chlore hors du colloïde. La liaison du chlore au granule change donc de force — sinon de nature — au cours de l'évolution. Nous admettons que le produit primaire d'hydrolyse est un oxychlorure, ou un mélange d'oxychlorures, d'autant plus riche en chlore que la

(1) Dans le langage d'une théorie d'adsorption, on dirait qu'il y a, par agglomération mécanique, diminution de la surface du précipité, et, par suite, désorption d'acide chlorhydrique.

A cette occasion, je rappellerai des travaux établissant une liaison entre des actions mécaniques et le bouleversement des couches doubles. Procopiu (14) a montré qu'une agitation violente modifie le potentiel d'un métal plongé dans une solution, dans laquelle il ne fonctionne pas comme électrode réversible. L'auteur pense que la réorganisation de la couche double au voisinage de la surface métallique n'est pas assez rapide pour suivre le mouvement alternatif qu'il imprime à l'électrode. Dutoit et Grobet (15) ont établi qu'une agitation violente supprime certains entraînements par des précipités, tels le sulfate de baryum, l'oxalate de calcium, et ont attiré l'attention — en vain, semble-t-il — sur les applications analytiques possibles de ce phénomène. Enfin, il existe une parenté indubitable entre l'effet que je décris et la *coagulation mécanique* étudiée par Freundlich, entre autres (10).

solution de chlorure stannique est plus concentrée. Mais très rapidement ce produit primaire s'hydrolyse à son tour, alors que les particules sont encore assez petites (grosses molécules ou colloïde très finement dispersé) pour traverser les ultra-filtres. Cette phase de l'évolution, observable seulement en solution assez concentrée, correspond à la période de variation du pH , de la conductivité, et (voir chapitre II) de la vitesse de floculation par le sulfate de sodium. Lorsque les particules atteignent des dimensions suffisantes pour qu'on puisse les séparer mécaniquement, elles contiennent encore un peu de chlore (en quantité plus grande au moment de l'arrêt par l'ultra-filtre qu'au moment postérieur de l'arrêt par la centrifugeuse); puis on arrive au stade final, décrit plus haut, où il n'y a plus de liaison chimique entre étain et chlore.

Tel est le premier tableau que nous pouvons tracer de l'évolution — ionique et colloïdale — des solutions de chlorure stannique. La suite de cette étude permettra de le préciser.

Comparons cette évolution à celle du chlorure ferrique, telle que nous la font connaître les recherches exposées dans l'Introduction. L'analogie est grande. Dans les deux cas, nous trouvons, comme produit primaire, un oxychlorure qui échappe à l'ultra-filtre : avec le temps, il s'appauvrit en chlore en s'agglomérant pour donner un produit final dont l'étude a pu être poussée plus loin dans le cas du chlorure stannique. Mais une différence importante se marque : pour le chlorure ferrique, la courbe analytique de séparation par l'ultra-filtre se superpose à la courbe de variation des propriétés ioniques, abstraction faite d'un écart à l'origine. Pour le chlorure stannique, il y a un décalage complet, les propriétés ioniques se modifiant pendant la « période d'induction par rapport aux ultra-filtres ». Les deux processus sont cependant réductibles à un même mécanisme, comme nous le verrons plus tard.

Quoi qu'il en soit, ce fait introduit, dans la suite de mon travail, une dualité nécessaire, et impose l'étude :

d'une part des propriétés colloïdales, comme la viscosité, l'absorption de la lumière, qui sont fonction des dimensions des particules, sans toutefois qu'on sache bien préciser de quelle façon ;

d'autre part, de la constitution des solutions de chlorure stannique non encore évoluées, pour essayer de comprendre la signification de la période d'induction par rapport aux ultra-filtres. On est ainsi amené à s'occuper des solutions concentrées, qui évoluent assez lentement pour que leur état primitif se conserve pendant le temps nécessaire aux expériences.

Cette dualité n'est cependant pas absolue, car les solutions fraîches de chlorure stannique sont floculées par le sulfate de sodium, si toutefois elles ne sont pas trop concentrées. C'est là une propriété colloïdale au premier chef, puisque le sulfate stannique est soluble. Nous allons maintenant étudier ce phénomène « pont ».

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1. H. BECHOHLD et H. GUTLOHN. — *Z. angew. Chem.* (1924), p. 494.
 2. LÖWENTHAL. — *J. prakt. Chem.* [1], **56** (1852), p. 366.
 3. L. MEUNIER, P. SISLEY et F. GÉNIN. — *Chim. et Ind.*, **27** (1932), p. 1017.
 4. G. SCATCHARD. — *J. amer. chem. Soc.*, **47** (1925), p. 641.
 5. G. E. COLLINS et J. K. WOOD. — *J. chem. Soc.* (1922), p. 441.
 6. F. KOHLRAUSCH. — *Z. phys. Chem.*, **33 A** (1900), p. 273.
 7. G. JANDER, F. BUSCH et T. ADEN. — *Z. anorg. Chem.*, **177** (1929), p. 345.
 8. L. SMITH. — *Z. anorg. Chem.*, **176** (1928), p. 155.
 9. W. FOSTER. — *Phys. Rev.*, **9** (1899), p. 41.
 10. FREUNDLICH et collaborateurs. — *Z. phys. Chem.*, **115** (1925), p. 203 ; **124** (1926), p. 155 ; **157** (1931), p. 325 ; *Kolloid chem. Beihefte*, **28** (1929), p. 391.
- W. HELLER. — *C. R.*, **198** (1934), p. 1776.

11. WILSTÄTTER, KRAUT et FRÉMERY. — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **57** (1924), pp. 63 et 1491.
 - 11 bis. G. MALFITANO. — *Ann. Chim. Phys.* [8], **25** (1912), p. 159.
 12. MECKLEMBURG. — *Z. anorg. Chem.*, **74** (1912), p. 207.
 13. J. W. MC BAIN et W. L. MC CLATCHIE. — *J. amer. chem. Soc.*, **55** (1933), p. 1315.
 14. S. PROCOPIU. — *J. Chim. Phys.*, **19** (1921), p. 121 ; **27** (1930), p. 29.
 15. P. DUTOIT et E. GROBET. — *J. Chim. Phys.*, **19** (1921), p. 328.
 16. G. BREDIG. — *Z. phys. Chem.*, **17 A** (1895), p. 459.
 17. J. GUÉRON. — *C. R.*, **196** (1933), p. 247 ; **197** (1934), p. 473 ; *Bull. Soc. Chim.* [5], **1** (1934), p. 561.
-

CHAPITRE II

FLOCULATION DES SOLUTIONS DE CHLORURE STANNIQUE PAR LE SULFATE DE SODIUM

CIRCONSTANCES DE LA FLOCULATION

Lœwenthal a signalé que l'addition de sulfate de sodium ou de nitrate d'ammonium à une solution de chlorure stannique provoque la floculation quantitative de l'hydrate stan-

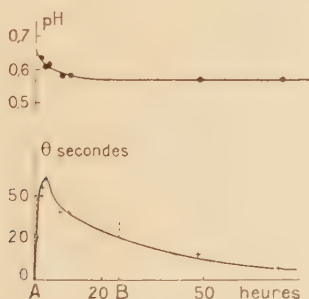


Fig. 5. — Floculation par le sulfate de sodium d'une solution de chlorure stannique. Abscisses : âge de la solution ; ordonnées : durée nécessaire pour obtenir une opacité donnée dans des conditions de floculation identiques. Parallèlement, on montre l'évolution du pH de la solution.

nique ⁽¹⁾. Meunier, Sisley et Génin (1) ont fait un examen plus approfondi de ce phénomène. A un volume déterminé de la solution de chlorure stannique, prise un temps t après sa préparation, ils ajoutent un volume constant d'une solu-

(¹) Cette propriété a reçu une application analytique.

tion normale de sulfate de sodium, et déterminent le temps θ nécessaire pour obtenir une opacité donnée (observation oculaire). Cette durée croît, passe par un maximum puis décroît, à mesure que la solution vieillit. La figure 5 représente de telles observations, effectuées sur une solution de chlorure stannique environ 0,33 n. La courbe obtenue est tout à fait analogue à celle que donnent les auteurs précédents. Elle montre en outre que l'évolution de θ se produit en même temps que l'évolution du pH. Mais la simple obser-

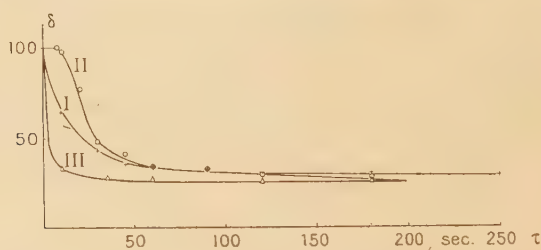


Fig. 6. — Courbes de coagulation par le sulfate de sodium d'une solution de chlorure stannique, obtenues au moyen d'une cellule photoélectrique, à divers moments de son évolution. Abscisses : temps écoulé depuis le mélange des solutions ; ordonnées : déviations du millivoltmètre, la déviation initiale étant prise égale à 100.

vation oculaire révèle que, à l'origine, la précipitation commence dès le mélange des solutions employées ; il en est de même au delà de B, tandis que entre A et B ⁽¹⁾ il y a une période d'induction. L'emploi d'une cellule photoélectrique permet une étude plus fine de ce phénomène. Pour chaque point de la courbe $\theta(t)$ (fig. 5), on trace une courbe donnant, en unités arbitraires, les déviations δ d'un millivoltmètre branché aux bornes de la cellule photoélectrique, déviations rapportées au temps τ écoulé depuis le mélange des solutions. Montage et expérience sont simples : un faisceau

⁽¹⁾ Les points A et B ne sont évidemment pas susceptibles d'une définition précise.

parallèle vertical traverse la cuve, qui est posée directement sur la cellule (du type cuivre-oxyde de cuivre). A 10 cm^3 de la solution de chlorure stannique, on ajoute rapidement 2 cm^3 (3 dans d'autres séries d'expériences) d'une solution à peu près normale de sulfate de sodium. La figure 6 donne les trois types de courbes obtenues. La courbe I correspond au voisinage du point O ; il n'y a pas de période d'induction.

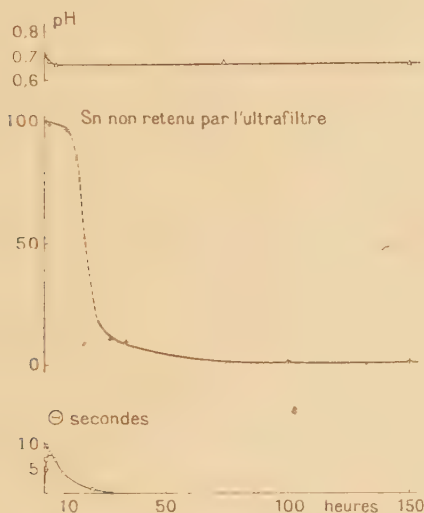


Fig. 7. — Variations du pH, de la proportion d'étain ultra filtrable, et de la période d'induction de la floculation par le sulfate de sodium, d'une solution de chlorure stannique au cours de son évolution.

La courbe II est relative à l'intervalle AB ; elle comporte une période d'induction de durée Θ . Au delà de B, on observe des courbes du type III : la période d'induction disparaît et l'opacité augmente beaucoup plus vite que pour la courbe I. L'opacité limite est indépendante de l'âge de la solution de chlorure stannique. Elle augmente un peu avec la quantité de floculant. Pour deux solutions $0,33\text{ n}$ environ, les déviations du millivoltmètre, à la limite, sont comprises entre 24

et 26, la déviation initiale étant 100 (9 déterminations entre 5 minutes et 76 heures après la dissolution); la précipitation était provoquée par addition de 3 cm³ de sulfate de sodium environ normal. Si on en emploie 2 cm³ seulement, les déviations limites sont comprises entre 29 et 31 (6 déterminations).

On trouvera représentés comparativement en fonction de l'âge t de la solution de chlorure stannique (fig. 7) le pH , la proportion d'étain passant à travers l'ultra-filtre et la période d'induction Θ . La solution utilisée était à peu près 0,33 n . Le maximum de Θ est de l'ordre de 10 secondes et est atteint 2 heures environ après la préparation de la solution. Les courbes de floculation du type III apparaissent entre la 24^e et la 48^e heure. Les courbes obtenues au bout de 48 et de 76 heures sont parfaitement superposables. On voit bien que la variation de Θ s'accomplit pendant *la période d'induction par rapport aux ultra-filtres* définie au chapitre précédent. L'observation isolée suivante le confirme : une solution 0,94 n , après 3 mois d'existence, ne contient pas d'étain ultra-filtrable. Traitée par le sulfate de sodium dans les conditions précédentes, elle manifeste une période d'induction de 10 minutes.

Il faut conclure, de ces expériences, que les particules d'hydrate stannique (souillé d'ailleurs de chlore, comme on va le voir bientôt) subissent, pendant qu'elles sont de dimensions inférieures à celles des pores de l'ultra-filtre, une stabilisation, puis une sensibilisation vis-à-vis des électrolytes. La stabilisation se marque moins par un *ralentissement* de la floculation que par un *retard à son déclanchement*.

COMPOSITION DU FLOCULAT

L'analyse du précipité obtenu au moyen du sulfate de sodium est intéressante. En effet, pendant tout un temps, comme nous l'avons vu, aucune séparation n'est possible par ultra-filtration, et, par suite, on n'a pas encore pu avoir de

renseignements chimiques sur les produits d'hydrolyse formés tout au début de l'évolution. Leur séparation sous l'influence du sulfate de sodium va permettre de combler cette lacune.

Cependant, les résultats ainsi obtenus ne peuvent pas être brutalement comparés avec ceux que fournit la méthode d'ultra-filtration. Ce point sera développé plus loin, mais il semble utile de le signaler dès maintenant : la coagulation d'un colloïde par un électrolyte est le résultat d'une démolition, ou tout au moins d'une modification profonde, de la couche double du premier par suite de l'intervention du second. Les analyses que je vais décrire maintenant enregistreront cette modification. Au contraire, on est autorisé à penser que l'ultra-filtration, telle qu'elle est employée dans les expériences précédentes, laisse les micelles, dans leur totalité, à peu près intactes.

Les expériences ont été effectuées sur des solutions environ 0,33 *n* de chlorure stannique (30 g./l. de $\text{Cl}^4\text{Sn } 5\text{H}^2\text{O}$), choisies parce que leur période d'induction par rapport aux ultra-filtres est d'environ 24 heures. On a donc devant soi le temps nécessaire aux essais sans que les expériences se prolongent trop.

Le mode opératoire est simple : dans une éprouvette, on verse 50 cm^3 de la solution étudiée, et on lui ajoute un volume connu d'une solution, toujours la même, de sulfate de sodium (à peu près normale). Après dépôt, on prélève une partie aliquote du liquide clair, dans laquelle on dose le chlore, par la méthode décrite au chapitre I. Un calcul simple permet, en tenant compte de la dilution, de comparer la concentration trouvée à la concentration de la solution de chlorure stannique (¹). Quant à l'étain, sa précipitation est pratiquement complète.

(¹) Les solutions sont assez diluées pour qu'on puisse admettre qu'elles se mélangent sans variation de volume : il en est d'ailleurs bien ainsi à la précision des éprouvettes graduées. Une règle de trois donne alors le résultat cherché.

J'ai réalisé ainsi deux catégories d'expériences qui s'éclaircissent mutuellement :

1° un même volume de la solution de sulfate de sodium est ajouté à des prises de 50 cm³ de la solution de chlorure stannique, prélevés après des temps croissants d'évolution de celle-ci ;

2° à divers échantillons prélevés au même moment, on ajoute des doses croissantes de sulfate de sodium.

Les deux courbes de la figure 8 (qui représentent deux expériences analogues) donnent, en fonction du temps, la



Fig. 8. — Variations de la teneur en chlore du précipité formé par le sulfate de sodium dans une solution de chlorure stannique en fonction de l'âge de celle-ci.

teneur en chlore du précipité obtenu par addition de 5 cm³ de sulfate de sodium normal. On voit, sur ces deux exemples, que la teneur en chlore du précipité augmente légèrement au début de l'évolution, puis diminue. Toutefois, cette quantité de chlore est fonction de la quantité de réactif précipitant, comme le montre le point rond de la portion inférieure de la figure qui représente une précipitation effectuée avec 10 cm³ de réactif, au lieu de 5.

Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de la quantité de réactif. Le résultat de ces essais est donné par les courbes de la figure 9, qui représentent la teneur en chlore du

précipité, en fonction du volume de réactif employé pour la floculation. Les divers points d'une même courbe sont obtenus en traitant des échantillons de même âge de la même solution de chlorure stannique par des quantités croissantes de sulfate de sodium. La courbe I (points marqués par des triangles) se rapporte à une solution âgée de moins d'une heure ; la courbe II (points marqués par des croix) se rapporte à la même solution âgée de 12 heures. Sur ces courbes, il y a diverses observations à relever :

1^o l'augmentation initiale de la teneur en chlore indiquée

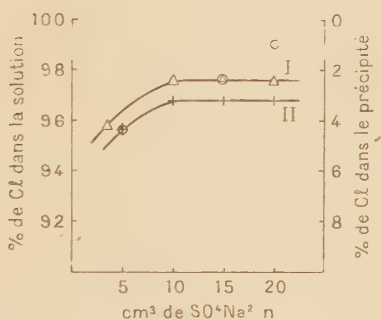


Fig. 9. — Variation de la teneur en chlore du précipité formé par le sulfate de sodium dans une solution de chlorure stannique en fonction de la quantité de sulfate de sodium.

par la figure 8 est confirmée : en effet, la courbe II est constamment située au-dessous de la courbe I ;

2^o à partir d'un certain volume de réactif (10 cm³ environ) la teneur du précipité en chlore ne varie plus : les courbes se terminent en palier ;

3^o les points des courbes I et II résultent d'analyses effectuées sur des échantillons prélevés le plus tôt possible après le mélange des réactifs. C'est là une précaution essentielle, car l'action du sulfate de sodium est double : action rapide, donnée par des courbes comme I ou II, d'une part ; action lente d'autre part, que montrent les points ronds

portés sur la figure 9. Ces points jalonnaient la courbe II si les analyses avaient été effectuées sur des échantillons prélevés 24 heures après le mélange des réactifs, alors que les points de la courbe II correspondent à des prélèvements recueillis en moins de 1 h. 30. Ainsi, par addition de sulfate de sodium, le colloïde flocule ; puis une réaction a lieu entre le floculat et la solution dans laquelle il s'est formé, réaction qui appauvrit le précipité en chlore. Ce n'est pas une simple action de l'eau, car, en pareil cas, au bout d'un temps donné, on arriverait à une même composition, quelle que soit la quantité de sulfate de sodium ajoutée pour provoquer la floculation : les points ronds de la figure 9 se placeraient sur une horizontale. Au contraire, la transformation en question est d'autant plus accentuée que la quantité de sulfate de sodium est plus grande : pour 5 cm³ de réactif, pas de différence entre le dosage immédiat et le dosage après 24 heures ; une différence faible pour 15 cm³, considérable pour 20 cm³. Sans préciser le mécanisme de cette réaction lente, il suffit de l'avoir mise en évidence pour déterminer les conditions expérimentales.

Ces faits analytiques me semblent pouvoir s'interpréter en admettant l'hypothèse que *les paliers des courbes I et II définissent la composition du granule au moment de la floculation*. Cette induction se justifie aisément. Nous avons dit (p. 49) que la coagulation par un électrolyte démolit la couche double du colloïde attaqué, laquelle est formée d'ions Cl⁻ (chapitre I). Or, par action rapide du sulfate de sodium en doses croissantes, la teneur en chlore du précipité diminue jusqu'à une valeur limite : des doses faibles de ce réactif modifient la couche double sans en éliminer complètement les ions Cl⁻ ; à partir d'une certaine dose, ceux-ci, au contraire, sont complètement chassés de la couche double, et restitués à la solution analysée. Le chlore qui reste alors dissimulé doit être considéré comme chimiquement lié au granule. Encore un fait à l'appui de cette conception : lors

de la précipitation spontanée des solutions de chlorure stannique, le précipité rassemblé sous son seul poids contient plus de chlore que s'il est rassemblé par centrifugation (chapitre I) : la différence représente le chlore de la couche double. Soumettons à la même comparaison des précipités formés par action du sulfate de sodium : sous la réserve que les prélèvements destinés à l'analyse seront effectués, sur l'échantillon centrifugé et sur l'échantillon déposé, au bout du même temps, compté à partir du mélange des réactifs, on trouve régulièrement que *la centrifugation n'affecte pas la teneur en chlore du précipité obtenu dans ces conditions*, à la précision près des dosages (0,5 0/0 environ). Le chlore retenu n'appartient donc pas à la couche double : il entre dans la constitution du granule.

Enfin, un dernier argument sera tiré d'une comparaison de valeurs numériques. La figure 9 montre que le précipité provoqué dans la solution âgée de 12 heures contient environ 3 0/0 du chlore introduit sous forme de Cl^4Sn . Le précipité provoqué dès la dissolution en contient environ 2,5 0/0. Reportons-nous maintenant aux tableaux II, III et VIII du chapitre I, relatifs à des solutions de concentration analogue à celle que nous venons d'utiliser ; on y voit que, au moment où les ultra-filtres retiennent à peu près tout le colloïde, celui-ci contient 5 à 6 0/0 du chlore total, soit deux fois plus environ que n'en entraîne le précipité formé par le sulfate de sodium. Or, la teneur du colloïde en chlore diminue à mesure qu'il vieillit — exception faite de la faible augmentation initiale mise en évidence plus haut. Il y aurait donc, entre les mesures rassemblées dans les tableaux II et III et celles du présent chapitre une contradiction ; elle disparaît dès qu'on se rappelle que l'ultra-filtre arrête les micelles prises dans leur ensemble : granule et couche double.

Je résume. La floculation du colloïde formé dans les solutions de chlorure stannique a fourni les résultats suivants :

1° la première modification que subit ce colloïde au cours du temps est une stabilisation ;

2° l'action du sulfate de sodium permet d'atteindre la *composition des granules colloïdaux* à des moments de l'évolution où nul autre procédé ne parvient à les séparer de la solution qui les contient. On voit, ainsi, que la quantité maxima de chlore retenu par le colloïde est *inférieure à 5 o/o (et probablement même à 4 o/o) de la quantité équivalente à l'étain qu'il renferme*. Le produit primaire d'hydrolyse est donc beaucoup moins chloré que dans le cas du chlorure ferrique, considéré à un stade d'évolution correspondant ;

3° l'étude photométrique de la floculation constitue une méthode pratique pour étudier l'évolution des solutions de chlorure stannique. Nous allons l'employer à rechercher s'il existe une influence catalytique des parois sur cette réaction.

EFFET DE PAROI ET ÉVOLUTION DES SOLUTIONS DE CHLORURE STANNIQUE

J'ai indiqué (2), il y a quelques années, à l'occasion d'une étude sur l'hydrolyse lente de l'acétate de zinc, qu'un effet catalytique des parois, ou des solides inertes, est fréquent, lorsque, dans les réactions réalisées en milieu aqueux, il apparaît une phase solide, et surtout un colloïde. Ce point sera développé dans l'appendice I.

La floculation par le sulfate de sodium permet de mettre un tel effet en évidence au cours de l'évolution des solutions de chlorure stannique. Une solution donnée de chlorure stannique est partagée, aussitôt préparée, en deux portions, que l'on place dans deux fioles coniques identiques de verre Pyrex, à bouchon rodé. Mais, l'une des fioles est bourrée de coton de verre Pyrex : la surface de contact entre le verre et la solution est ainsi 10 à 20 fois plus grande dans une fiole que dans l'autre. Cette surface est constituée d'un verre Pyrex décapé à la vapeur d'eau, ayant déjà été utilisé au

contact de solutions analogues, lavé à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique concentré, soigneusement rincé. Toutes ces précautions, jointes au fait que les expé-

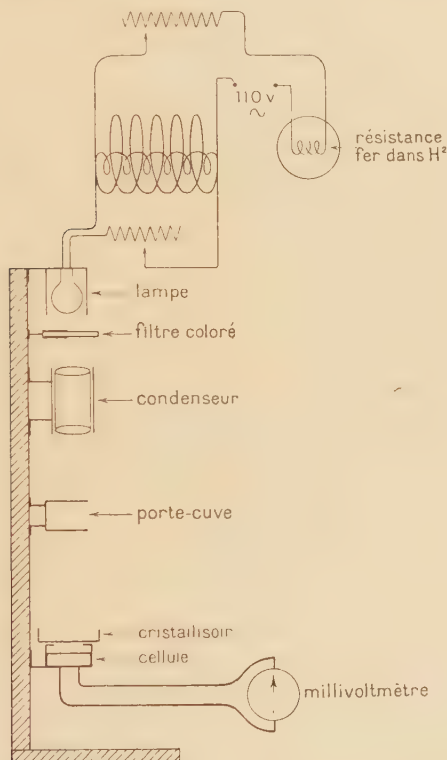


Fig. 10. — Schéma du dispositif à cellule photoélectrique employé pour l'étude de la floculation des solutions de chlorure stannique par le sulfate de sodium.

riences dont il va être question n'ont jamais duré plus de trois jours, peuvent laisser admettre que l'attaque du verre par la solution est inappréciable ⁽¹⁾. Les deux flacons sont

⁽¹⁾ Voir à ce sujet, chapitre I, p. 26, l'étude spectrographique d'une solution de chlorure stannique plus concentrée que celles dont je vais parler, effectuée après trois mois de séjour dans une des fioles en question, antérieurement aux présentes expériences.

abandonnés côte à côte ; les conditions de température sont donc exactement identiques.

La coagulation est suivie au moyen d'un dispositif analogue à celui qui a été décrit au début de ce chapitre, mais monté de façon plus commode ; le schéma en est représenté figure 10. La lampe est à filament ponctuel, de façon à obtenir une plage lumineuse d'intensité aussi uniforme que possible. Le courant qui la traverse est réglé par un rhéostat : il est régularisé par interposition, dans le circuit pri-

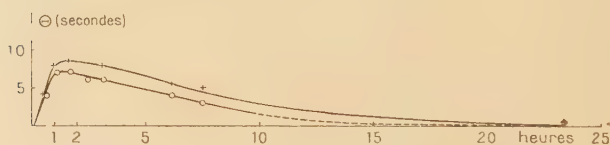


Fig. 11. — Variation de la période d'induction de la floculation par le sulfate de sodium d'une solution de chlorure stannique au cours de son évolution. Abscisses : âge de la solution en heures ; ordonnées : durée de la période d'induction en secondes. Les deux courbes se rapportent à deux solutions identiques évoluant dans des flacons identiques à cela près que l'un (fournissant la courbe inférieure) est bourré de coton de verre. Les solutions étudiées sont 0,33 n environ.

naire du transformateur d'alimentation, de résistances de fer dans l'hydrogène de caractéristiques convenablement choisies. L'ensemble est monté sur un socle de bois qui permet d'employer comme cuve de réaction un cristallisoir à fond plat, posé sur la boîte de la cellule (disposition avec axe optique vertical), ou une cuve d'absorption ordinaire (disposition avec axe optique horizontal) ⁽¹⁾. Comme, dans le cas actuel, il se produit un précipité blanc, j'ai travaillé en lumière bleue, pour accroître la sensibilité. Après chaque

⁽¹⁾ Le principe de cet appareil n'est en rien nouveau, mais sa disposition commode et son faible encombrement justifient qu'on ait consacré quelques lignes à le décrire. Il n'a pu être réalisé au laboratoire qu'avec l'aide et les conseils de M. M. Bassière que je remercie ici.

essai le cristallisoir était rincé à l'acide chlorhydrique et à l'eau, puis séché ; on élimine ainsi toute trace d'oxyde stannique provenant des opérations antérieures, qui pourrait accélérer ou retarder la coagulation.

Les expériences ainsi réalisées ont montré que, dans tous les cas, la solution évolue plus vite en présence de coton de verre : il y a un effet de paroi. Les figures 11 et 12 représentent des exemples de ces déterminations. Dans l'une et l'autre, on porte en abscisses l'âge de la solution, et en ordonnées, la durée de la période d'induction Θ définie page 47. La courbe supérieure (points marqués par des croix) se rapporte

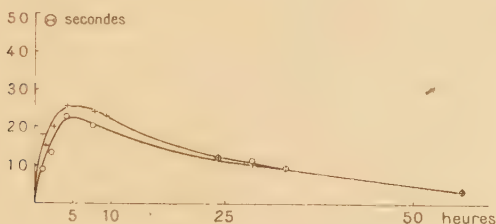


Fig. 12. — Mêmes expériences que dans la fig. 11, effectuées sur une solution 0,42 *n.* environ.

à la solution contenue dans la fiole non garnie de coton de verre ; la courbe inférieure (points marqués par des cercles) à la solution qui évolue en contact avec du coton de verre. Les courbes de la figure 11 ont été obtenues avec une solution 0,33 *n* environ en chlorure stannique ; celles de la figure 12 avec une solution environ 0,42 *n*. Dans les deux cas, la coagulation était provoquée par addition, à 10 cm³ de la solution de chlorure stannique, de 1,5 cm³ de sulfate de sodium environ 2*n*. Enfin la figure 13 fixera le lecteur sur le degré de reproductibilité de ce genre de mesures. On y voit les courbes de coagulation (fraction de lumière transmise en fonction du temps écoulé depuis le mélange des réactifs) des deux solutions comparées, à un moment donné de leur évo-

lution. La courbe inférieure a été répétée deux fois (croix et triangles). Cette figure montre également comment la période d'induction Θ est déterminée par extrapolation de la portion rectiligne des courbes.

Donc, dans un vase donné, bourré de coton de verre,

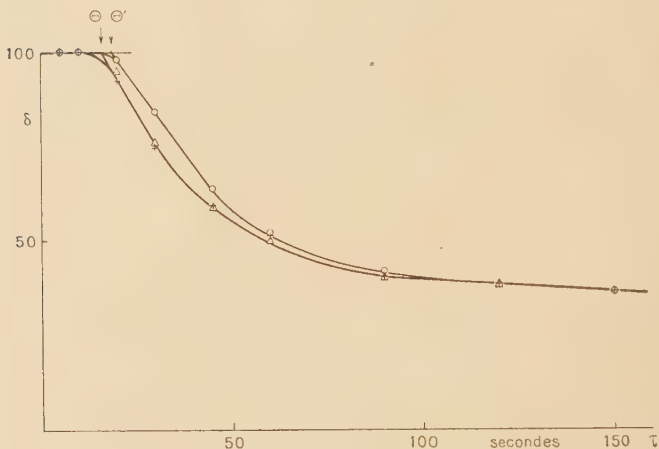


Fig. 13. — Cette figure montre le degré de reproductibilité des courbes de floculation par le sulfate de sodium d'une solution de chlorure stannique. Abscisses : temps écoulé depuis le mélange des solutions; ordonnées : déviations du millivoltmètre. La courbe inférieure (croix et triangles) se rapporte à deux déterminations successives relatives à la solution évoluant dans le flacon bourré de coton de verre. La courbe supérieure est fournie par la solution évoluant normalement. La différence des deux périodes d'induction ressort nettement de cet exemple, et d'autant mieux que la détermination présentée ici n'est pas faite au moment où la différence d'allure est la plus nette : la différence $\Theta - \Theta'$ n'est ici que de 2 s., alors qu'elle a atteint 14 s. pour ces deux échantillons.

les solutions de chlorure stannique évoluent plus vite que dans un flacon identique non bourré. Plus précisément la stabilisation qu'elles subissent au début de leur évolution est moins prononcée et de moindre durée.

Quant au mode d'action de ce coton de verre, on peut envisager trois hypothèses :

- 1^o action de paroi pure et simple ;
- 2^o dilution de la solution par adsorption ;
- 3^o adsorption préférentielle d'un ion stabilisant.

L'analyse permet de choisir entre les hypothèses 2 et 3. Dans une des présentes séries d'expériences, j'ai trouvé (analyses répétées) :

	sans coton de verre	avec coton de verre
50 cm ³ de solution		
contiennent . .	0,630 g. d'étain	0,625 g. d'étain
10 cm ³ de solution		
correspondent à.	45,6 cm ³ de CNSNH ⁺	45,5 cm ³ de CNSNH ⁺

Ces analyses montrent que la teneur en chlore ne varie pratiquement pas d'une fiole à l'autre (différence 0,20/0), tandis qu'on trouve un peu moins d'étain (0,8 0/0) en présence de coton de verre. *La seconde hypothèse est donc à rejeter.* La première semble imprécise ; elle attirera cependant notre attention plus tard. Reste la troisième : on peut admettre qu'il y a adsorption par le coton de verre d'ions Sn⁺⁺⁺⁺, qui en raison de leur nature et de leur forte charge peuvent être des ions stabilisants du colloïde présent dans les solutions de chlorure stannique⁽¹⁾. L'hypothèse est donc logique. Elle est appuyée par des raisons d'analogie que je vais exposer maintenant.

A peu près au moment où j'ai publié (3) la substance du début de ce chapitre (courbes de floculation, variations de la période d'induction), Karekar et Patel ont fait paraître une étude sur la coagulation des sols d'oxyde de thorium par les électrolytes (4). Leur méthode d'étude est en tous points analogue à celle qui vient d'être exposée. L'essentiel de leurs résultats s'explique bien au moyen des courbes de la figure 14 : les courbes de coagulation d'un sol longuement dialysé sont du type I ; elles ne sont pas sigmoïdes, mais le deviennent si l'on ajoute au sol un peu de nitrate de thorium,

(1) Nous avons vu que la charge superficielle des granules est justement due à des ions Sn⁺⁺⁺⁺.

qui apporte des ions stabilisants Th^{++++} . Au contraire, la dialyse, qui élimine ces ions, mène à des courbes de type I (voir également, à ce sujet, la référence (5)). Dans les expériences que nous discutons en ce moment, nous avons remarqué que la forme sigmoïde des courbes de coagulation est

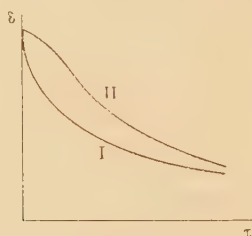


Fig. 14.

moins prononcée en présence de coton de verre ; les résultats d'analyse, comme l'analogie avec les expériences de Karekar et Patel, permettent d'attribuer ce fait à l'adsorption par le coton de verre de l'ion stabilisant Sn^{++++} .

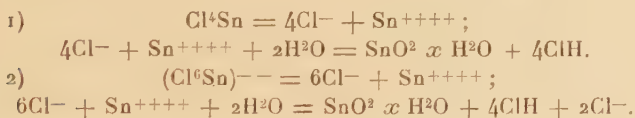
EXPLICATION DE LA PÉRIODE INITIALE DE STABILISATION DES SOLUTIONS DE CHLORURE STANNIQUE.

Mais cette analogie va nous permettre d'aller plus loin encore. Entre les deux types de courbes de Karekar et Patel, il y a la même différence qu'entre les courbes des types I et II de la figure 6. Nous sommes donc fondés à énoncer l'hypothèse suivante : *la période initiale de stabilisation des solutions de chlorure stannique est due à l'apparition, dans la solution, d'ions Sn^{++++} , stabilisateurs de l'oxyde stannique colloïdal.* A la longue, par action de l'eau, ces ions sont à leur tour transformés en oxyde stannique hydraté ; la stabilité du colloïde diminue corrélativement ; elle doit donc passer par un maximum au cours de l'évolution du système ; tel est bien le cas.

Reste à chercher la source de ces ions Sn supplémentaires. Ils peuvent provenir soit d'un déplacement de l'ionisation

du chlorure stannique, soit de la dissociation d'un complexe. Apparaissant dans une solution très acide par suite de l'hydrolyse qui a déjà eu lieu, ils ont une durée de vie plus longue que les ions Sn^{++++} présents au moment de la dissolution et qui ont presque aussitôt disparu. Cependant, l'hydrolyse ne perd pas ses droits. Ces nouveaux ions Sn sont à leur tour convertis en oxyde, en même temps que la solution devient plus acide ; leur source se tarit peu à peu, par suite de l'épuisement du complexe, ou des molécules Cl^+Sn non dissociées : ils finissent par disparaître complètement. Conformément à ce tableau, nous savons que, pendant la variation de Θ , l'acidité de la solution augmente (cela ressort nettement de la figure 7).

Les deux processus possibles sont représentés par les équations :



Kowalwsky (6) a fait appel au premier processus pour expliquer l'hydrolyse lente des solutions de chlorure stannique. Le second suppose l'existence d'ions $(\text{SnCl}^6)^{--}$ (ou de tout autre complexe chlorostannique pouvant se dissocier en ions Sn^{++++} et Cl^-). On a souvent supposé la présence de tels ions dans les solutions de chlorure stannique sans que rien permette encore de l'affirmer formellement. Enfin une superposition des deux processus est toujours possible.

Nous verrons que l'étude des solutions de chlorure stannique au moyen de l'effet Raman tranche la question *en faveur du second processus à l'exclusion du premier*.

CONCLUSIONS

La floculation des solutions de chlorure stannique par le sulfate de sodium permet d'établir les faits suivants :

1) il est possible d'atteindre la composition des produits primaires de l'hydrolyse ;

2) au cours de l'évolution des solutions de chlorure stannique, il se produit une stabilisation spontanée temporaire du colloïde qu'elles renferment ;

3) il existe un effet catalytique des parois sur l'évolution ;

4) la comparaison de ces deux derniers effets, entre eux et avec les résultats d'autres auteurs, permet de penser que la stabilisation spontanée est due à un phénomène secondaire qui met en liberté des ions Sn^{++++} .

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1. L. MEUNIER, P. SISLEY et F. GÉNIN. — *Chim. et Ind.*, **27** (1932), p. 1017.
 2. J. GUÉRON. — *C. R.*, **195** (1932), p. 151.
 3. J. GUÉRON. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **1** (avril 1934), p. 573.
 4. KAREKAR et PATEL. — *Trans. Faraday Soc.*, **30** (juin 1934), p. 497.
 5. F. C. HILDEBRANDT et C. H. SORUM. — *J. Phys. Chem.*, **38** (1934), p. 809.
 6. W. VON KOWALWSKY. — *Z. anorg. Chem.*, **23** (1900), p. 1.
-

CHAPITRE III

DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR LES SOLUTIONS DE CHLORURE STANNIQUE. VISCOSITÉ DE CES SOLUTIONS

Toutes les expériences exposées jusqu'ici ne nous ont pas renseignés sur ce qu'il y a de plus apparent dans l'évolution des solutions de chlorure stannique : le fait qu'elles se troublent et donnent des dépôts. Comme — pour certaines d'entre elles au moins — l'hydrolyse est complète dès la disso-

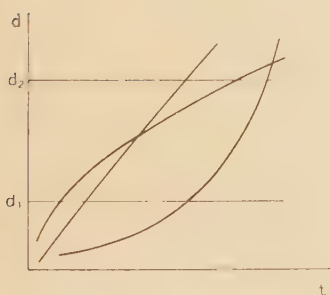


Fig. 15.

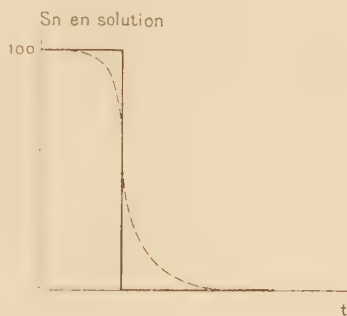


Fig. 16.

lution, il ne peut s'agir que d'un accroissement progressif des dimensions des particules colloïdales.

Sur les modalités de ce grossissement, les courbes analytiques ne peuvent rien nous apprendre, car elles caractérisent non pas la loi d'accroissement des micelles, mais la technique employée pour les séparer de la solution qui les contient. Soient, en effet, diverses lois, arbitrairement choisies, d'augmentation du diamètre d des particules, supposées sphéri-

ques, en fonction de l'âge t de la solution (fig. 15). Soit d_1 le diamètre moyen des pores de l'ultra-filtre; soit d_2 le diamètre minimum des grains rassemblés par la centrifugeuse, fonctionnant dans des conditions déterminées. Indépendamment de toute loi de croissance, à la seule condition que les particules augmentent toutes ensemble, la répartition de l'étain entre la solution et les micelles, séparées par un quelconque des deux procédés (ultra-filtration ou centrifugation) caractérisés par les nombres d_1 et d_2 , est représentée par la courbe en trait plein de la figure 16. En fait, l'accroissement des grains n'est pas parfaitement homogène et l'ultra-filtre, par exemple, n'est pas caractérisé par l'horizontale d_1 , mais possède des pores inférieurs et supérieurs à cette dimension moyenne; autrement dit, il est caractérisé par une bande étroite axée sur d_1 . La courbe de répartition sera alors la courbe en trait interrompu de la figure 16. Elle se déduit de la courbe en trait plein par un arrondissement des angles et une légère inclinaison de la portion verticale. Or cette courbe ponctuée est bien analogue à la courbe expérimentale de répartition (voir fig. 4 et fig. 7). Ce serait donc une erreur que de considérer les courbes analytiques de répartition comme impliquant, de par leur forme sigmoïde, un processus autocatalytique de grossissement des grains.

L'allure de ces courbes prouve simplement, comme le montrent les considérations précédentes, que les micelles croissent toutes à peu près de même façon. Cela est d'ailleurs conforme à l'hypothèse la plus simple que l'on puisse formuler : ces micelles, se trouvant dans des conditions aussi semblables que possible, n'ont pas lieu de présenter, dans leur évolution, et en particulier dans leurs changements de dimensions, de différences autres que celles ordonnées par les lois du hasard. Sur ce point, l'expérience, correctement interprétée, vient à l'appui du sens commun.

Donc, la croissance des micelles s'effectue de façon homogène, suivant une loi encore indéterminée.

Parmi les propriétés des solutions colloïdales et des suspensions, il en est deux qui sont en relation particulièrement directe avec les dimensions des particules dispersées : la diffusion de la lumière et la viscosité. Il faut donc, pour essayer de combler la lacune que nous venons de signaler, étudier comment varient, en fonction du temps, la viscosité et le pouvoir diffusant des solutions de chlorure stannique.

On ne doit pas espérer tirer de telles expériences une loi quantitative de croissance des particules. Certes, on a donné des formules qui lient les dimensions et le nombre des particules à l'intensité de la lumière diffusée (formule de Lord Rayleigh) ou à la viscosité (formule d'Einstein). De ces formules, de la dernière surtout, on a fait un usage considérable, et, cela est maintenant reconnu, abusif. Les hypothèses qu'impliquent de tels calculs sont très restrictives : elles ont trait à la forme, à la dimension, au nombre des particules, etc. Dans le cas présent, où les micelles sont nombreuses, de forme inconnue, de contexture probablement spongieuse, les formules précédentes ne sont certainement pas valables (voir à ce sujet le *Traité de Chimie Physique appliquée à la biologie* de J. Duclaux, t. 4, Paris, 1934).

Cependant, nous pouvons dire à coup sûr que la viscosité des solutions de chlorure stannique et la quantité de lumière qu'elles diffusent sont des fonctions croissantes des dimensions des particules colloïdales qu'elles contiennent. Cela suffira à nous donner des indications intéressantes.

DIFFUSION DE LA LUMIÈRE VISIBLE

Elle n'a pas été mesurée directement. Les solutions de chlorure stannique étant parfaitement incolores et le colloïde qui s'y forme étant parfaitement blanc, on peut supposer sans erreur notable que la lumière qu'elles ne transmettent pas est justement celle qu'elles diffusent. On est ainsi ramené à un montage analogue à celui des mesures d'absorption. L'appar-

reil utilisé est un photomètre de Pulfrich (1). La source de lumière est une lampe pointolite. Elle permet de former, avec un miroir et deux lentilles, deux faisceaux parallèles dont les parties centrales sont reçues par les deux fenêtres du photomètre, après avoir traversé chacune un verre dépoli (ceci pour faciliter l'observation). Une des fenêtres a une ouverture invariable ; sur le trajet du faisceau qui l'éclaire, on dispose la solution étudiée, contenue dans un tube à faces parallèles. L'autre faisceau tombe sur la fenêtre variable, dont l'ouver-

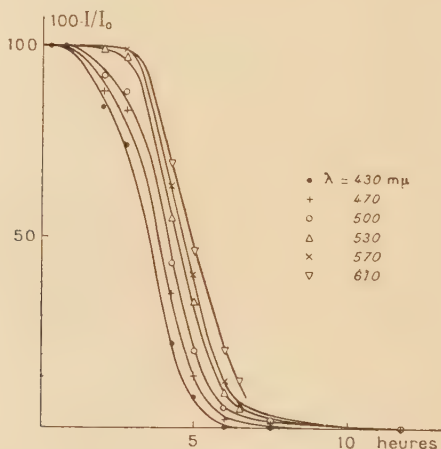


Fig. 17. — Variation de la quantité de lumière diffusée par une solution de chlorure stannique au cours de son évolution. Abscisses : âge de la solution ; ordonnées : fraction de lumière transmise à travers une colonne donnée de solution, la quantité de lumière transmise à l'origine étant prise égale à 100.

ture est commandée par un tambour gradué de telle façon que les nombres de la division soient proportionnels à la surface de la fenêtre, donc à la quantité de lumière reçue. Un système optique convenable juxtapose les images des deux fenêtres. Il suffit de rétablir à chaque instant l'égalité d'éclairement des deux plages et de lire l'ouverture de la fenêtre variable pour déterminer, en valeur relative, la fraction de la lumière incidente encore transmise par la solution

de chlorure stannique. On peut, enfin, interposer des écrans colorés qui laissent passer des portions du spectre visible à peu près égales, et centrées autour des radiations de longueurs d'onde : 430, 470, 500, 530, 570 et 610 μ .

Nous ne donnerons qu'un exemple des déterminations ainsi effectuées. Les courbes des figures 17 et 18 sont relatives à une solution 0,16 n environ, évoluant à température ordinaire. Elles représentent :

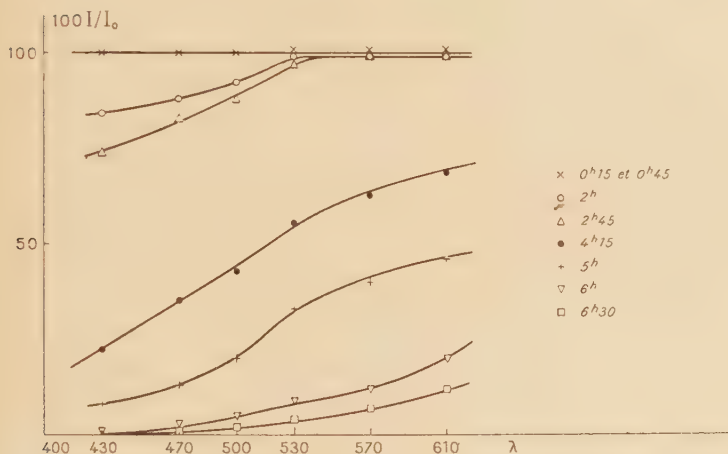


Fig. 18 — Variation de la composition spectrale de la lumière transmise par une solution de chlorure stannique au cours de son évolution. Abscisses : longueur d'onde ; ordonnées : les mêmes que dans la fig. 17.

1) (fig. 17) la fraction de lumière transmise, pour une longueur d'onde déterminée, en fonction de l'âge de la solution, rapportée à la quantité de lumière transmise à l'origine. Les six courbes du faisceau se rapportent à chacune des six couleurs définies plus haut, la longueur d'onde augmentant de gauche à droite ;

2) (fig. 18) la composition spectrale approximative de la lumière transmise à un moment donné de l'évolution. On

voit bien que la diffusion affecte surtout les faibles longueurs d'onde. Cette figure n'est, somme toute, que le développement de la note (chapitre I, p. 32) décrivant l'évolution, observée à l'œil nu, du trouble des solutions de chlorure stannique. A cela, la figure 17 ajoute que les courbes donnant, en fonction du temps, la quantité de lumière diffusée, lors de la coagulation spontanée, sont des courbes sigmoïdes, comme celles qui traduisent l'étude photométrique de la coagulation provoquée (voir le chapitre II).

J'ai constamment retrouvé cette forme, sans irrégularités, dans plusieurs séries de mesures portant sur des solutions de concentrations comprises entre 0,1 et 0,35 *n*. C'est un fait intéressant à préciser. On se rappelle, en effet, que Malhano avait vu la conductivité de solutions de chlorure ferrique varier par sauts et paliers successifs (voir Introduction, p. 19), ce qu'il interprétait par des transformations brusques et quasi simultanées des micelles passant à un degré supérieur de complexité. Pareil phénomène doit également se marquer, sur les courbes représentant la diffusion de la lumière et la viscosité, par des paliers reliés entre eux par des portions de courbe à point d'inflexion. On n'observe rien de tel, au moins dans le domaine de concentration étudié.

VISCOSITÉ

La mesure en est faite par la méthode d'écoulement à travers un tube capillaire. Une précaution essentielle consiste à assurer la constance de la température pendant la durée souvent grande des expériences, car le coefficient de viscosité de l'eau et des solutions aqueuses varie d'environ 3 o/o par degré centigrade. La figure 19 représente le montage réalisé dans ce but. Dans un thermostat à eau, à chauffage et réglage électriques, on immerge un long tube laboratoire ; son bouchon est traversé par le

tube viscosimétrique (modèle de Baume, fabriqué et étalonné par la Société « Le Pyrex ») et par un tube recourbé et effilé, qui permet à la pression atmosphérique de s'établir à l'intérieur du tube laboratoire, tout en évitant l'accès des poussières et en rendant négligeable l'évaporation de la solution étudiée. Le tube laboratoire est assez large pour

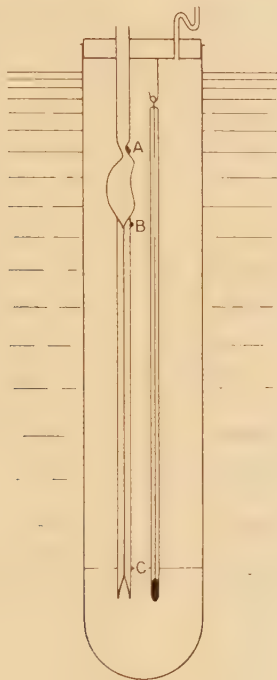


Fig. 19.

que le remplissage de la boule du viscosimètre ne fasse pas sensiblement varier le niveau de la solution, ajusté au repère C du tube viscosimétrique. Un thermomètre complète l'appareillage. La température est réglée au voisinage de 30°C . On est ainsi au-dessus de la température du laboratoire, sans cependant en être assez éloigné pour que l'évolu-

tion des solutions cesse d'être comparable à ce qu'elle est à la température ordinaire. J'ai vérifié que, dans ces conditions, pendant de longues périodes, la variation de la température est au plus de $0,02^{\circ}$ dans la solution, au fond du tube laboratoire, et de $0,1^{\circ}$ dans l'atmosphère qui entoure le tube viscosimétrique.

La marche d'une expérience est la suivante : on introduit le volume d'eau convenable dans le tube laboratoire, de façon à affleurer au repère C, et on attend que l'équilibre de température se soit établi ; on note alors, si besoin est, le temps d'écoulement du volume d'eau pure compris entre les repères A et B du viscosimètre. Puis on introduit — sous forme de solution concentrée ou à l'état solide — le poids voulu de chlorure stannique, on agite et rebouche le tube laboratoire. Rien ne bougera plus, maintenant, avant la fin de l'expérience. On est ainsi assuré que les diverses mesures sont bien comparables entre elles.

Les courbes suivantes montrent les résultats de quelques expériences ainsi effectuées. En abscisses, on porte l'âge t des solutions ; en ordonnées la durée d'écoulement D , mesurée toujours dans le même tube viscosimétrique.



Fig. 20. — Variation de la durée d'écoulement D d'une solution de chlorure stannique dans un viscosimètre donné au cours de son évolution. Abscisses : âge de la solution ; ordonnées, durée d'écoulement en secondes. La solution est environ 0,16 n . La diminution initiale de D peut être attribuée à la baisse de température due à la préparation de la solution (température initiale $28,5^{\circ}$) et au rétablissement de la température de régime ($29,25^{\circ}$). Toutefois Joshi et Iyengar (*J. Indian Chem. Soc.*, **11**, 1934, 555 et 573) considèrent cette diminution initiale comme constituant un caractère général des coagulations lentes.

L'horizontale en trait interrompu ($D = 56,2$ s.) représente la durée d'écoulement de la solution claire surmontant le précipité formé, après que celui-ci se soit spontanément rassemblé, au bout de 5 jours.

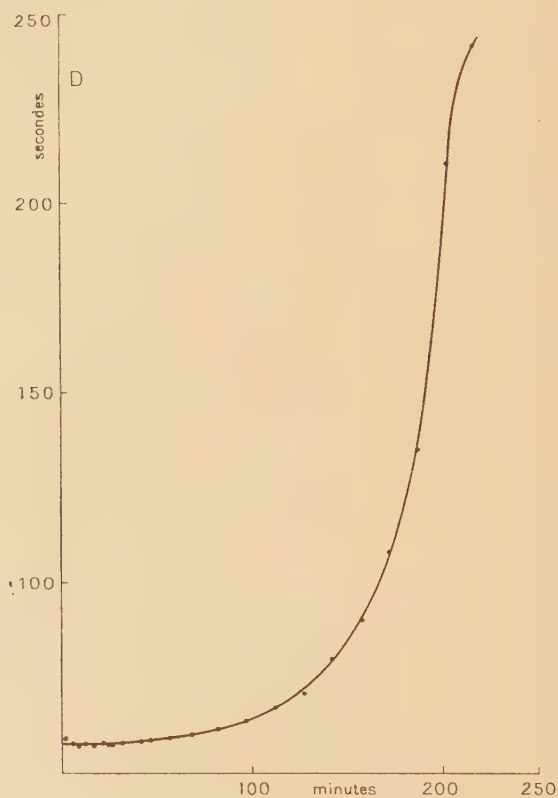


Fig. 21. — Mêmes coordonnées que dans la fig. 20. Il s'agit ici d'une solution $0,33\ n$ environ, dont la coagulation est provoquée par addition de $1/30$ de son volume d'une solution $2n$ de sulfate de sodium.

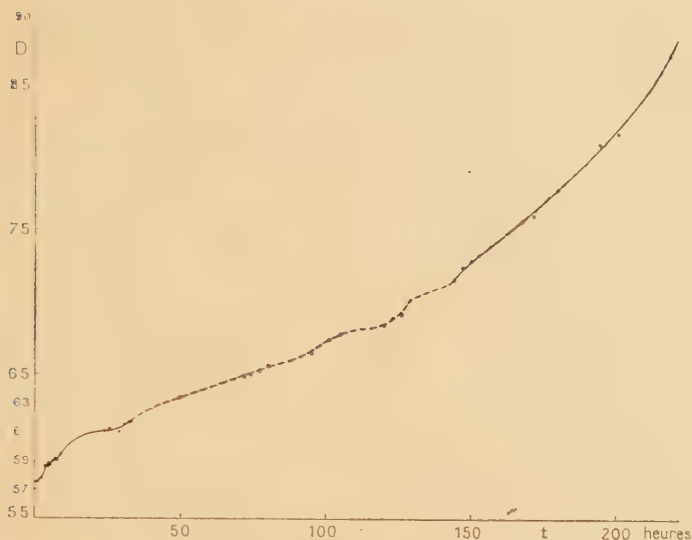


Fig. 22. — Mêmes coordonnées que dans les deux figures précédentes. Evolution spontanée d'une solution 0,33 *n* environ.

Comme l'étude photométrique, la mesure de la viscosité fournit des courbes sigmoïdes.

Il convient, maintenant, de signaler des anomalies qui se rencontrent régulièrement au cours des mesures de viscosité. Tous les points portés sur les graphiques précédents représentent des mesures effectuées plusieurs fois de suite et reproductibles avec la précision que comporte le dispositif employé, soit 0,2 s. Par ailleurs, le viscosimètre est tel que la durée minima d'écoulement est assez longue pour qu'on se trouve pendant toutes les mesures en régime de Poiseuille⁽¹⁾, condition nécessaire pour que les déterminations

(1) On se trouve dans le domaine du régime de Poiseuille ou régime laminaire lorsque le liquide peut être considéré comme s'écoulant par le mouvement de glissement les unes sur les autres de couches cylindriques infiniment minces, ayant même axe que le tube capillaire. C'est dans ces conditions seulement que l'on est en droit de faire intervenir le coefficient de viscosité. Voir J. DUCLAUX, *loc. cit.*, chapitre II.

de durée d'écoulement d'un liquide à travers un capillaire soient reproductibles et susceptibles d'être interprétées.

Mais les expériences ont été poursuivies plus longtemps que ne le montrent les courbes. Il arrive toujours un moment où les mesures successives font apparaître des durées d'écoulement régulièrement décroissantes. Dans le cas de la figure 20, par exemple, la courbe est arrêtée à l'époque $t = 8$ h. ; à ce moment, deux mesures faites coup sur coup donnent pour D les valeurs 74,0 et 74,2 s. A l'époque $t = 23$ h. 30 min., on obtient les nombres successifs : 196 ; 180 ; 174 ; 173,6 ; 171,5 ; 171,8. Pour $t = 25$ h. : 266 ; 218 ; 203. De même, prenons l'expérience de la figure 22. Pour $t = 218$ h., deux mesures successives de D donnent toutes deux 87,3 s. Six heures plus tard seulement, on obtient les séries suivantes : 88,2 ; 87 ; 86,2 ; 86 ; et, après avoir renouvelé la solution qui se trouve au voisinage immédiat du tube viscosimétrique en soufflant quelques bulles d'air à travers le capillaire : 87,5 ; 87,2 ; 86,4 ; 86. On ne peut dire qu'il s'agit d'obturations accidentelles du capillaire par des flocons de précipité ; une telle cause d'erreur ne donnerait pas des séries de nombres régulièrement décroissants. L'observation attentive du viscosimètre montre que l'écoulement se fait de façon très normale ; la solution présente un trouble homogène — si antinomique que paraisse l'expression — et, sous 7 cm. d'épaisseur, elle est encore douée d'une excellente transparence pour le rouge et l'orangé ; elle ne contient donc pas de grumeaux, ni même de flocons. On est bien en présence d'anomalies systématiques des mesures d'écoulement à travers un capillaire. Ce n'en est pas le premier exemple ; on les a souvent décrites, et classées sous le nom d'*anomalies thixotropiques* (Cf. J. Duclaux, *loc. cit.*, p. III, 27) ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Un système est thixotropique « s'il est capable de passer, par agitation mécanique, de l'état rigide à l'état non rigide et de revenir, par simple repos, à l'état rigide ; le double processus pouvant se

On sait que les sols d'oxyde stannique sont franchement thixotropiques. Il n'est pas étonnant que cette propriété se retrouve dans les solutions de chlorure stannique qu'on doit considérer, au moment où nous les étudions, comme constituées d'oxyde stannique et d'acide chlorhydrique libres. Il est également normal que le phénomène soit dans ce cas moins net, à cause de l'acide chlorhydrique présent, qui exerce sur les particules colloïdales une action dispersante, donc opposée à celle des forces de cohésion auxquelles on attribue le raffermissement spontané des systèmes thixotropiques ⁽¹⁾. Et, en effet, si on ajoute à une solution de chlorure stannique du charbon de sucre finement pulvérisé (qui adsorbe une bonne part de l'acide chlorhydrique), il arrive que la solution ainsi modifiée se prenne spontanément en masse : on est en présence d'une gelée thixotropique, dont le temps de raffermissement est toutefois très long (quelques heures). Ce n'est là qu'un stade de l'évolution. Peu à peu, cette gelée se rétracte, exsude la solution qu'elle emprisonnait, et on arrive au système final habituel : un précipité d'oxyde stannique hydraté sous une solution d'acide chlorhydrique. Une fois de plus, on vérifie que « l'état thixotropique se présente comme une sorte d'annonce de l'état coagulé » (J. Duclaux, *loc. cit.*, p. III, 23).

Il faut donc être très circonspect dans une interprétation éventuelle des courbes représentant le temps d'écoulement à travers un capillaire en fonction de l'âge de la solution.

répéter un nombre quelconque de fois » (J. Duclaux, *loc. cit.*, p. III, 20). Les anomalies signalées plus haut peuvent être considérées comme une fluidification du système sous l'action du phénomène mécanique d'écoulement. On a affaire, suivant l'expression de Duclaux, à une thixotropie larvée.

⁽¹⁾ « ... La thixotropie se présente seulement comme une forme particulière de l'équilibre entre les forces dirigées de cohésion et l'agitation thermique. En général, il faut, pour modifier les conditions de cet équilibre, faire agir des forces considérables ; les systèmes thixotropiques sont ceux dans lesquels des forces relativement faibles peuvent produire des effets notables » (J. Duclaux, *loc. cit.*, p. III, 27).

Reprenons la courbe de la figure 22 : son caractère général est d'avoir une pente constamment croissante, mais elle présente de légers accidents (paliers reliés par des inflexions) qu'on ne peut attribuer à des erreurs de mesure. On pourrait les considérer comme des signes d'une croissance discontinue des micelles. Il est plus probable qu'il s'agit d'anomalies thixotropiques peu visibles : un premier écoulement démolit la structure du système ; comme le temps de raffermissement est très long, les mesures suivantes donnent des durées d'écoulement relativement trop faibles ; au contraire, si un intervalle de temps assez long sépare deux mesures consécutives, la seconde donnera un nombre D relativement élevé. Et, en fait, la courbe de la figure 22 présente des diminutions de pente aux moments surtout où les mesures ont été relativement fréquentes, où les points sont rapprochés.

Le caractère thixotropique des solutions de chlorure stannique semble, d'après les données citées plus haut, apparaître assez brusquement. Pour savoir si cela tient à la nature des choses ou au procédé d'observation, il faut utiliser des procédés plus sensibles. J'ai d'abord cherché si les solutions de chlorure stannique présentaient, au cours de leur évolution, une rigidité mesurable : en effet, thixotropie implique rigidité. On sait (voir J. Duclaux, *loc. cit.*, chapitre III) que les solutions rigides doivent être considérées comme traversées de part en part par des chaînes mobiles des particules (dissoutes ou dispersées) qu'elles contiennent. Ces chaînes établissent une liaison de paroi à paroi dans le vase renfermant la solution rigide. Lorsque ces chaînes sont assez résistantes et assez nombreuses, la structure qu'elles définissent peut devenir telle que le système soit pris en masse. Si, à ce moment, une agitation mécanique peut briser les chaînes, le gel se liquéfie, et le système est thixotropique, car, l'intervention extérieure une fois supprimée, on est ramené aux conditions initiales ; au bout d'un temps

plus ou moins long, la structure primitive se reconstitue. Donc, pour que la thixotropie soit manifeste, il faut une rigidité assez accentuée. Il est alors intéressant de chercher à mettre en évidence le moment où celle-ci apparaît.

Pour mesurer le coefficient de rigidité, j'ai tenté d'utiliser la méthode de Michaud (2). Elle repose sur l'observation des déplacements de grains en suspension dans le liquide; celui-ci est contenu dans deux flacons réunis par un capillaire; sous l'action d'une très faible différence de pression, le liquide rigide se déplace tout d'une pièce; ce déplacement est révélé par celui de grains situés dans l'axe du capillaire et que l'on vise au microscope. Je ne m'étends pas plus longuement sur ce sujet, car je n'ai pas pu réaliser de telles mesures. Il faut, en effet, trouver des grains satisfaisant aux conditions suivantes : rester en suspension dans le liquide sans sédimenter pendant des durées assez considérables; ne pas participer, toutefois, au mouvement brownien; être aisément observables au microscope. J'ai essayé du charbon, de la gomme-gutte et d'autres résines, pures ou mélangées, des métaux colloïdaux (en réalisant un éclairage ultramicroscopique du capillaire) des sphérules de nitrocellulose, etc..., sans succès : dans des solutions aussi acides que celles de chlorure stannique, toutes ces suspensions sont coagulées. La méthode de Michaud étant la plus commode et la plus sensible pour la mesure de la rigidité des liquides, j'ai renoncé, momentanément au moins, à obtenir le coefficient de rigidité des solutions de chlorure stannique. Un résultat secondaire de ces tentatives a été signalé déjà : l'obtention de gelées thixotropiques par addition de charbon pulvérisé à des solutions de chlorure stannique.

J'ai dû me contenter d'un procédé indirect. Au point de vue de l'écoulement à travers un tube capillaire, les liquides peuvent se classer en deux catégories : les liquides *normaux* qui suivent les lois de Poiseuille; les liquides *anormaux*

qui ne les suivent pas. Parmi ces derniers se trouvent les liquides rigides. Tous les liquides anormaux ne sont pas forcément rigides. Mais, dans le cas présent, nous savons que la rigidité existe ; nous allons alors chercher à quelles phases de son évolution une solution de chlorure stannique se comporte comme un liquide anormal.

Rappelons tout d'abord les lois de Poiseuille. Le volume V de liquide passant pendant l'unité de temps, à travers une longueur l d'un capillaire de rayon r , sous une pression d'écoulement P , est donné par la formule :

$$(1) \quad V = \frac{\pi P r^4}{8 \eta l},$$

où η est un nombre caractéristique du liquide, dit coefficient de viscosité. Cette formule contient une loi des pressions :

$V = k_1 P$; une loi des longueurs : $V = \frac{k_2}{l}$; une loi des

rayons : $V = k_3 r^4$. Nous nous bornerons à étudier la loi des pressions. Si un liquide s'écoule sous son propre poids, la pression d'écoulement est variable ; à tout niveau elle est proportionnelle à sa densité d . Le temps D nécessaire à l'écoulement d'un volume donné dans un appareil donné, à travers un capillaire donné, sera représenté par la formule :

$$(2) \quad D = K \frac{\eta}{d}.$$

K est un coefficient caractéristique de l'appareil. Soient deux liquides, l'un de densité d_0 et de viscosité η_0 ; l'autre de densité d et de viscosité η . Le rapport des durées d'écoulement d'un même volume de ces deux liquides dans le même appareil sera :

$$(3) \quad \frac{D}{D_0} = \frac{\eta}{\eta_0} \frac{d_0}{d},$$

à condition qu'ils obéissent tous deux à la loi des pressions ⁽¹⁾ Nous allons ainsi comparer l'eau et une solution

⁽¹⁾ Le principe de cette méthode est dû à E. Duclaux (3).

de chlorure stannique, s'écoulant dans l'appareil représenté par la figure 23, qui, dans le tube laboratoire de la figure 19, remplacera le viscosimètre de Baume.

C'est en somme la superposition de huit viscosimètres de Baume, fonctionnant sous des pressions d'écoulement progressivement décroissantes. Le capillaire est un morceau de tige thermométrique; il est soudé à un tube de cristal dans lequel on pratique des boules séparées par des étranglements. La contenance totale des huit boules est de 5 cm^3 ; l'écoulement commence sous une pression de 275 mm. du liquide étudié et se termine sous 35 mm. environ : les pressions extrêmes sont donc à peu près dans le rapport de 8 à 1.

L'étalonnage est effectué avec de l'eau, liquide normal. On note les durées d'écoulement des huit volumes définis par les huit boules. Puis on fait la même mesure pour la solution de chlorure stannique, à des âges divers. C'est le dispositif expérimental déjà décrit, au remplacement près du viscosimètre du Baume par le viscosimètre spécial.

Un exemple des résultats obtenus est donné par le tableau XI et la figure 24. Celle-ci est construite en portant en abscisses les logarithmes des durées d'écoulement D_0 relatives à l'eau pure, et en ordonnées des logarithmes des durées D relatives à la

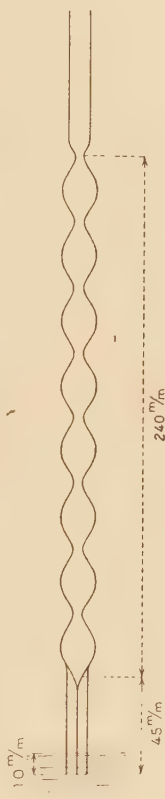


Fig. 23.

Appareil pour l'étude des anomalies de viscosité des solutions de chlorure stannique.

solution de chlorure stannique, environ 0,22 n. Ecrite en logarithmes, l'équation (3) devient :

$$(4) \quad \log D = \log D_0 + \log \frac{\eta}{\eta_0} + \log \frac{d_0}{d} .$$

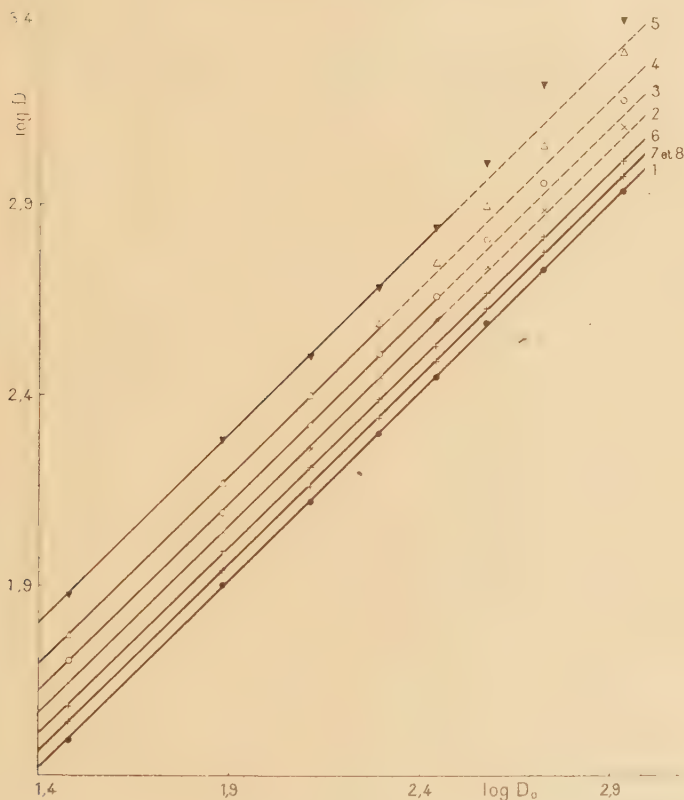


Fig. 24.

Pour un liquide normal, dans le système de coordonnées ainsi défini, les courbes représentatives sont des droites à 45°, dont l'ordonnée à l'origine définit la viscosité relative à celle de l'eau à la même température (29,25° C.), au rapport

inverse des densités près (dans le cas présent, $\frac{d}{d_0}$ est voisin de 1,015). Les numéros des courbes de la figure correspondent à ceux des colonnes du tableau. Les mesures ont toujours été répétées deux fois, avec une concordance très convenable.

On voit que, sous forte pression, à tout moment, l'écoulement s'est effectué conformément à la loi de Poiseuille, à la

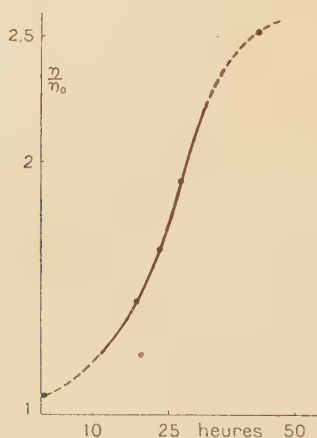


Fig. 25. — Variation de la viscosité relative d'une solution de chlorure stannique en fonction du temps.

précision près des expériences (1 o/o environ). Sous faible pression, les anomalies commencent dès l'apparition du trouble (courbe 2), augmentent, puis disparaissent dès que le précipité s'est formé et séparé en grande partie (courbe 6) ou totalement (courbes 7 et 8); les mesures portent alors sur une simple solution d'acide chlorhydrique contenant encore en suspension un peu d'oxyde stannique.

En relevant les ordonnées à l'origine, on peut tracer la courbe donnant, en fonction du temps, les variations de $\frac{\eta d_0}{\eta_0 d}$ (fig. 25); le rapport $\frac{d}{d_0}$ étant de l'ordre de grandeur des

erreurs d'expérience, elle se confond pratiquement avec la courbe de la viscosité relative ⁽¹⁾. Encore une fois on trouve une courbe sigmoïde.

CONCLUSIONS

1) La diffusion de la lumière visible par les solutions de chlorure stannique et leur viscosité commencent à varier lorsque la solution se trouble. Ces mesures ne renseignent donc en rien sur la période d'induction par rapport aux ultra-filtres définie au chapitre I et étudiée au chapitre II ;

2) La variation des propriétés ici envisagées s'effectue suivant des courbes sigmoïdes. Ainsi se trouve confirmée, dans ce cas particulier, l'allure autocatalytique des réactions de floculation ;

3) Les solutions troubles de chlorure stannique ne suivent pas les lois de Poiseuille. De plus, elles présentent des anomalies thixotropiques. On peut donc affirmer que, entre le moment où apparaît le trouble et celui où commence la précipitation elles constituent des systèmes rigides. Cette propriété disparaît au moment où se forme le précipité. Des difficultés secondaires ont empêché la mesure du module de rigidité ;

4) Aucune observation ne s'oppose à l'hypothèse simple que, dans ces solutions, l'accroissement des dimensions des micelles se produit de façon homogène et continue.

⁽¹⁾ Il est légitime de parler de coefficient de viscosité puisque la loi des pressions est suivie au début de l'écoulement.

Prakash (4) distingue deux phases dans l'augmentation de viscosité des gélées minérales : $\log \eta$ croît proportionnellement à t dans la première phase, et plus vite que t dans la seconde. Cette distinction se retrouve sur les diverses courbes de ce chapitre, si au lieu de porter D , on porte $\log D$ en fonction de t . L'interprétation que Prakash donne de ce fait est fort discutée (voir Rabinerson et Fuchs (5)). Il suffira, ici, de noter la confirmation de la loi indiquée par Prakash, sans insister sur sa signification.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1. PULERICH. — *Z. Instrumentkunde*, **35** (1925), pp. 61 et 109 ; voir aussi la notice de la Société « Optica » sur le photomètre graduel Zeiss.
 2. MICHAUD. — *Ann. Phys.*, **19** (1923), p. 63.
 3. E. DUCLAUX. — *Ann. Chim. Phys.* [4], **25** (1872), p. 433.
 4. PRAKASH. — *Kolloid Z.*, **47** (1929), p. 304.
 5. RABINERSON et FUCHS. — *Kolloid Z.*, **65** (1933), p. 307.
-

CHAPITRE IV

SPECTRE RAMAN DES SOLUTIONS DE CHLORURE STANNIQUE. HYDROLYSE DE L'ACIDE CHLOROSTANNIQUE ET DES CHLOROSTANNATES

Nous avons reconnu à plusieurs reprises (pp. 43 et 61) la nécessité de savoir quelle est la constitution des solutions fraîches de chlorure stannique. Les recherches récentes sur ce sujet ont eu pour résultat plutôt de restreindre le champ des hypothèses que de donner des renseignements précis. Smith (1) a mesuré simultanément le pH , la concentration en ions Cl^- (par potentiométrie) et le point de congélation des solutions de chlorure stannique; de plus, il a examiné l'influence de l'acide chlorhydrique et de divers chlorures sur la rétrogradation de l'hydrolyse du chlorure stannique et sur la solubilité des chlorostannates. La comparaison des données multiples ainsi rassemblées l'a conduit aux conclusions suivantes :

1) il existe un ion complexe *positif* dont l'étain est l'atome central ;

2) même dans des solutions normales en acide chlorhydrique, les concentrations, à l'équilibre, des molécules Cl_4Sn et des ions $SnCl_6^{--}$ sont très faibles, et

3) du même ordre de grandeur.

Prytz (2) a complété ce travail en mesurant le potentiel d'une électrode d'étain métallique dans des solutions de chlorure stannique, en présence d'excès variables d'acides chlorhydrique ou de chlorures. La détermination préalable du potentiel normal d'une telle électrode, effectuée dans une solution de

perchlorate stannique, permet de chercher si les résultats obtenus étaient en accord avec la formule de Nernst. On trouve que celle-ci est vérifiée lorsque, la concentration totale en chlore étant maintenue constante, on fait varier la concentration du chlorure stannique; c'est-à-dire que lorsque la concentration en étain varie dans le rapport de 1 à 10, le potentiel de l'électrode d'étain varie de $\frac{RT}{4F}$, soit 14,5 mV. environ, à la

température ordinaire. La seule interprétation possible d'un tel fait a été dégagée dès 1902 par Bodländer (3), à propos d'une étude sur les complexes chloro-cuivreux : dans les solutions étudiées, l'étain se trouve soit sous forme d'ions simples Sn^{++++} , soit sous forme d'ions complexes ne contenant pas plus d'un atome d'étain, mais dont on ne peut pas préciser la nature. Le choix reste libre entre des cations comme SnCl^{+++} , SnCl^{2++} , SnCl^{3+} ou des anions tels que SnCl^{5-} ou SnCl^{6-} , pour ne parler que des complexes chlorostanniques. On peut imaginer également des complexes aquochlorostanniques ou hydroxychlorostanniques, etc...

Un moyen existe de fixer le choix : l'étude du spectre Raman des solutions de chlorure stannique. Le spectre Raman est, en effet, caractéristique des groupements d'atomes — molécules neutres ou ions complexes — présents dans le liquide qui diffuse la lumière que l'on analyse. En outre, on a déjà étudié avec soin les spectres Raman du chlorure stannique pur (4) et de l'acide chlorostannique et de ses sels (5).

SPECTRE RAMAN DES SOLUTIONS DE CHLORURE STANNIQUE.

J'ai donc déterminé, par les méthodes habituelles (6) les spectres Raman de diverses solutions de chlorure stannique, après avoir fait, pour contrôle, des clichés relatifs à l'acide

(1) L'acide chlorostannique est préparé par mélange, à 0° C., des quantités théoriques de Cl^4Sn et ClH , puis essorage des cristaux ($F \sim 20^\circ$) formés à 0°.

chlorostannique en solution très concentrée ($\text{SnCl}^6\text{H}^{28}\text{H}^2\text{O}$ environ, alors que les cristaux de cet acide contiennent $6\text{H}^2\text{O}$ seulement) et au chlorure stannique pur. La lumière excitatrice employée était la raie $4\,358\text{ \AA}$ de l'arc au mercure.

J'ai effectué deux groupes d'expériences :

1) spectres Raman de solutions très concentrées de chlorure stannique, aussitôt après leur préparation. Ces solutions sont presque indéfiniment stables à température ordinaire ;

2) spectres Raman d'une solution environ 0,5 moléculaire ($2n$), après des temps croissants d'évolution (poses de 24 à 30 h.). Cette solution évolue très lentement, et on pouvait espérer saisir des changements dans son spectre Raman, au cours du temps. D'où, peut-être, des renseignements sur les processus moléculaires ou ioniques de la phase initiale de l'évolution.

Les résultats de ces expériences sont groupés dans le tableau XII et la figure 26. Les raies Raman sont caractérisées de la manière habituelle, par la différence entre l'inverse de leur longueur d'onde et l'inverse de la longueur d'onde de la lumière excitatrice, exprimées en centimètres (nombre d'ondes par centimètre). Les clichés ont été dépouillés par comparaison avec des spectres du fer enregistrés sur la même plaque, ou par étude des microphotogrammes donnés par le microphotomètre enregistreur de Lambert et Chalonge. Tous les clichés relatifs aux solutions présentent des raies assez larges et un léger fond continu se prolongeant jusque vers 500 cm.^{-1} . Dans le cas des produits purs et des solutions concentrées, il a été possible de déterminer les raies Raman de part et d'autre de la raie excitatrice.

Les faits suivants apparaissent clairement :

1) Les solutions de chlorure stannique ne montrent pas, dans leur spectre Raman, les raies caractéristiques des molécules Cl^6Sn . A peine existe-t-il, dans le spectre d'une solution saturée de pentahydrate, deux raies (104 et 120 cm.^{-1}) qui rappellent deux raies de Cl^6Sn (104 et 130 cm.^{-1}). Jamais la

TABLEAU XII

Substance étudiée	Raies du spectre Raman ($\Delta\nu$)		Observations
Cl^{35}Sn	104	130	367 403
$\text{SnCl}^{36}\text{H}_2$ { Redlich. présent travail.	156 $\pm$ 3	235 $\pm$ 5	313 $\pm$ 1
	147 $\pm$ 5	218 $\pm$ 5	310 $\pm$ 5
Solution de Cl^{35}Sn saturée en Cl^{35}Sn 5 H^2O	(104) ⁽¹⁾ (120)	149 $\pm$ 5 212 $\pm$ 5 (248)	320 $\pm$ 5
Solution 0,5 m de Cl^{35}Sn { fraiche. après 2 mois. après 5 mois.	154 $\pm$ 5	(223 $\pm$ 5)	314 $\pm$ 5
	154 $\pm$ 5	(225 $\pm$ 5)	312 $\pm$ 5
	(154 $\pm$ 5)	(225 $\pm$ 5)	(317 $\pm$ 5)
⁽¹⁾ Les nombres entre parenthèses indiquent des raies faibles ou très faibles, représentées sur la figure 26 par des traits fins.			

Solution claire : spectre sans fond continu.

Effet Tyndall net. Le spectre présente un fond continu.

Effet Tyndall prononcé ; fond continu intense.

raie 367 cm.^{-1} , de loin la plus intense du spectre du chlorure stannique pur, ne se retrouve dans les spectres des solutions.

2) Par contre, celles-ci donnent des raies qu'on est en droit d'identifier à celles de l'ion SnCl^6 (avec un léger déplacement vers le violet de la raie centrale, qui passe de 235 à 220 cm.^{-1} environ, et peut-être même se dédouble en donnant une composante faible vers 245 cm.^{-1}).

3) Ces résultats sont les mêmes dans des solutions très concentrées et dans une solution *2n fraîche*. Avec le temps, cette dernière évolue. On observe un affaiblissement progressif des raies qui s'effacent peu à peu sur le fond continu

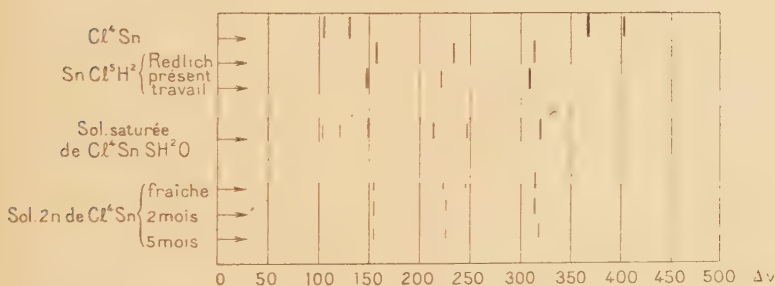


Fig. 26.

donné par l'effet Tyndall. Il y a donc disparition progressive des ions SnCl^6 . On ne peut affirmer qu'il n'apparaît aucune raie nouvelle, car une telle solution, très diluée au point de vue de la technique de l'effet Raman, donne des spectres peu intenses.

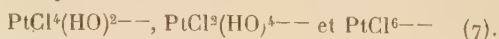
Les constituants des solutions de chlorure stannique sont donc : les ions simples H^+ , Sn^{++++} et Cl^- ; l'ion complexe SnCl^6-- . Les molécules Cl^4Sn sont extrêmement rares, contrairement à ce qu'affirment la plupart des Traités de Chimie, et leur proportion ne peut que diminuer par dilution, tandis que celle de l'oxyde ou de l'hydroxyde stannique s'accroît alors. Quant aux ions complexes autres que SnCl^6--

énumérés plus haut, on ne peut les exclure *a priori*. Mais leur concentration ne saurait être que très faible puisqu'on ne voit pas apparaître de raies Raman qui puissent leur être attribuées.

Des relations quantitatives entre ces divers constituants, on ne peut rien dire, sinon que les ions SnCl^{6--} contiennent une fraction importante de l'étain introduit dans la solution : leurs raies Raman sont très intenses. S'ils contenaient tout l'étain du chlorure dissous, le transport électrique, dans des solutions de chlorure stannique concentrées, provoquerait un enrichissement anodique en étain. Ce fait n'ayant pas été constaté avec évidence dans les quelques expériences de ce genre que j'ai réalisées, on est en droit de supposer que la concentration des ions Sn^{++} , sur lesquels l'effet Raman ne donne aucun renseignement, ne doit pas être négligeable.

Ces résultats entrent dans le cadre de ceux de Prytz, mais contredisent la première conclusion de Smith, ainsi que l'opinion courante suivant laquelle la lenteur de l'hydrolyse du chlorure stannique est due à sa faible ionisation. Cette opinion trouvait un appui dans la conductivité faible des solutions du sel en question : on le considérait, en effet, comme un sel à 5 ions, dont la dissociation électrolytique normale aurait dû rendre les solutions fortement conductrices. L'existence, en quantités importantes, d'ions complexes SnCl^{6--} , formés de 7 ions simples, rend compte de la valeur relativement faible de la conductivité, aussi bien que pouvait le faire la non-dissociation, expérimentalement contredite. Il n'y a d'ailleurs pas lieu de s'appesantir sur ce point tant qu'on n'apporte pas de données numériques.

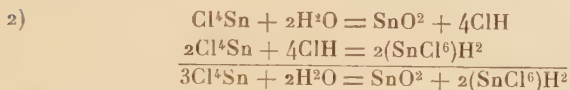
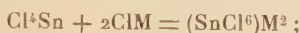
Nous noterons seulement que les présents résultats renforcent l'analogie connue entre les propriétés de l'étain et celles du platine : on sait en effet que le chlorure platinique Cl^4Pt n'existe pas en solution. En présence d'eau il donne des ions complexes :



La formation, dans les solutions de chlorure stannique, d'ions SnCl^{6-} peut être due à diverses réactions qui ne s'excluent pas l'une de l'autre :

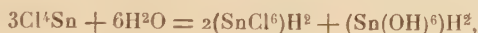


il se formerait un chlorostannate stannique, comme il se forme des chlorostannates alcalins par action du chlorure stannique sur les chlorures alcalins :



il y aurait hydrolyse primaire du chlorure stannique, et formation, aux dépens de l'acide chlorhydrique libéré, d'acide chlorostannique ;

3) on pourrait envisager une dissociation hydrolytique différente :



analogue à celle des solutions de chlorure platinique. Cette hypothèse n'est pratiquement pas différente de la précédente, car l'ion stannate $(\text{Sn}(\text{OH})^6)^{--}$ est très instable en milieu acide :



D'ailleurs, si l'ion stannate existait en solution en quantités appréciables, on verrait ses raies Raman, différentes de celles que l'on observe (voir appendice II).

Quoi qu'il en soit, les solutions fraîches de chlorure stannique contiennent des quantités importantes d'ions SnCl^{6-} . Donc, *l'hydrolyse des solutions de chlorure stannique n'est autre chose, pour sa plus grande part, sinon pour sa totalité, que l'hydrolyse des solutions d'acide chlorostannique ou de chlorostannates*. Il est nécessaire de chercher si l'étude de ces dernières solutions n'apporte pas

de faits inconciliables avec ceux que l'on observe dans le cas des solutions de chlorure stannique.

QUELQUES EXPÉRIENCES SUR LES SOLUTIONS
D'ACIDE CHLOROSTANNIQUE OU DE CHLOROSTANNATES

1) J'ai effectué sur des solutions d'acide chlorostannique⁽¹⁾ des mesures de pH initial et final, analogues à celles du chapitre I (pp. 27 et 28). Elles sont résumées dans le tableau XIII et la figure 27, qui correspondent parfaitement au tableau I et à la figure 2 du chapitre I.

TABLEAU XIII

Concentration en at. g. Sn/l. $\times 4$ n	Conc. en at. g. Cl/l. N	$\log N$	p_H initial 20° C.	p_H après 2 mois 20° C	Observations
0,970	1,42	0,152	0,30	0,015	légère louche en 2 mois.
0,0970	0,142	$\bar{1},152$	0,96	0,93	} louche épaisse en 20 h.
0,0485	0,071	$\bar{2},851$	1,24	1,23	
0,00970	0,0142	$\bar{2},152$	1,90	1,94	} précipitation en 24 heures.
0,00485	0,0071	$\bar{3},851$	2,20	2,20	
0,000970	0,00142	$\bar{3},152$	2,89	2,88	

L'allure de l'hydrolyse est bien la même que celle de l'hydrolyse de solutions de chlorure stannique de concentrations correspondantes. La figure 27, où les points ronds représentent le pH final des solutions étudiées, et où la courbe jalonnée par des croix donne la variation du pH des solutions d'acide chlorhydrique, en fonction de $\log N$, montre en outre que, dans le cas présent comme dans celui des solutions de

(¹) Ces solutions contenaient un peu de chlorure stannique en excès : le rapport atomique Cl/Sn y était égal à 5,86.

chlorure stannique, l'hydrolyse est totale, à la précision près des mesures de pH , jusqu'à la concentration $N=0,1$ environ, et qu'elle est très importante encore de $N=0,1$ à $N=1,0$, en accord avec les conclusions 2 et 3 de Smith, rappelées au début de ce chapitre.

II) J'ai étudié la coagulation par le sulfate de sodium d'une solution environ $0,35\ n$ de chlorostannate de potassium, en me plaçant dans les conditions expérimentales décrites au chapitre II. Le phénomène et son évolution sont en tous



Fig. 27. — Courbe d'hydrolyse des solutions d'acide chlorostannique comparée à la courbe de dilution de l'acide chlorhydrique. Abscisses : logarithme de la normalité ; ordonnées : pH des solutions. Les croix se rapportent à l'acide chlorhydrique, les points à l'acide chlorostannique.

points semblables à ce qu'ils sont dans le cas des solutions de chlorure stannique. Il est inutile de les décrire une fois de plus.

Ainsi les expériences effectuées sur l'acide chlorostannique et les chlorostannates n'infirment en rien la conception suivant laquelle les ions SnCl_6^{4-} jouent un rôle fondamental dans la chimie des solutions de chlorure stannique, conception expérimentalement basée sur l'étude du spectre Raman de ces dernières solutions.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

1. L. SMITH. — *Z. anorg. Chem.*, **176** (1928), p. 155.
 2. M. PRYTZ. — *Z. anorg. Chem.*, **219** (1934), p. 89.
 3. G. BODLÄNDER et H. STORBECK. — *Z. anorg. Chem.*,
31 (1902), p. 27.
 4. S. BHAGAVANTAM. — *Indian J. Phys.*, **7** (1932), p. 79.
A. LANGSETH. — *Z. Phys.*, **72** (1931), p. 350.
B. TRUMPY. — *Z. Phys.*, **66** (1930), p. 790.
 5. O. REDLICH, T. KURZ et P. ROSENFEELD. — *Z. phys. Chem.*,
19 B (1932), p. 231.
 6. H. VOLKRINGER. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **53** (1933),
p. 445.
M. BOURCUEL. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **53** (1933), p. 469.
 7. G. URBAIN et A. SÉNÉCHAL. — *Introduction à la Chimie
des complexes*. Paris, Hermann (1913), p. 186.
-

CHAPITRE V

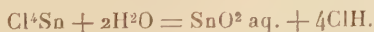
MÉCANISME DE L'HYDROLYSE DES SOLUTIONS DE CHLORURE STANNIQUE COMPARAISON AVEC LE CHLORURE FERRIQUE

Nous sommes maintenant en mesure de proposer, de l'hydrolyse lente du chlorure stannique, un mécanisme qui rend compte des faits expérimentalement établis dans les pages précédentes. Il nous semble qu'on peut invoquer un mécanisme analogue dans tous les cas d'hydrolyse lente, *en tenant compte de l'individualité chimique du système considéré*.

Nous séparerons les *réactions d'hydrolyse proprement dites*, et les *réactions d'agrégation*. Cette distinction s'impose dans le cas du chlorure stannique, étant donné le caractère de la période d'induction par rapport aux ultra-filtres : pendant sa durée, en effet, il y a progression de l'hydrolyse, puisque le *pH* diminue et que la conductivité augmente ; puis, ces quantités ne variant plus, l'hydrolyse proprement dite terminée, le grossissement des micelles se poursuit et toutes les propriétés colloïdales se développent. Les réactions d'agrégation se poursuivent indépendamment des réactions d'hydrolyse.

Réactions d'hydrolyse :

I) Hydrolyse du chlorure stannique :

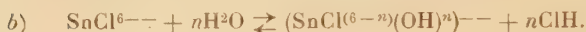
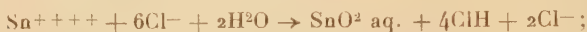


II) Formation d'ions SnCl^{6--} : cette question vient d'être discutée (chapitre IV).

III) Disparition des ions chlorostanniques : elle peut se produire de deux façons :



cette réaction est possible, puisque, par électrolyse des solutions de chlorostannates, on obtient un dépôt cathodique d'étain (1). Elle est suivie d'une hydrolyse :



On connaît, en effet, des sels ou des esters de l'acide $(\text{SnCl}^3(\text{OH})^3)\text{H}^2$ (1) ; et l'on a montré que l'hydrolyse lente du chlororuthénate de potassium procède par stades analogues (2) (2).

Ces réactions peuvent être très rapides, quasi immédiates, même. C'est le cas des solutions de concentration inférieure à 0,1 n, dans l'évolution desquelles on ne peut déceler de variation ni du pH, ni de la conductivité. Mais à mesure que la concentration croît, l'hydrolyse progressive apparaît : on peut suivre expérimentalement la variation du pH et celle de la conductivité pendant une phase de l'évolution d'autant plus prolongée que la concentration est plus élevée. Ce fait

(1) Ce processus explique le fait, trouvé par Smith, que l'addition de chlorures rétrograde l'hydrolyse du chlorure stannique presque autant que l'addition d'acide chlorhydrique. Cela est paradoxal si la réaction rétrogradée est une simple hydrolyse ; ce sont alors les ions H^+ et non les ions Cl^- qui agissent. Si au contraire l'hydrolyse suit la dissociation du complexe, on comprend qu'un excès d'ions Cl^- , rétrogradant celle-ci, prévienne celle-là.

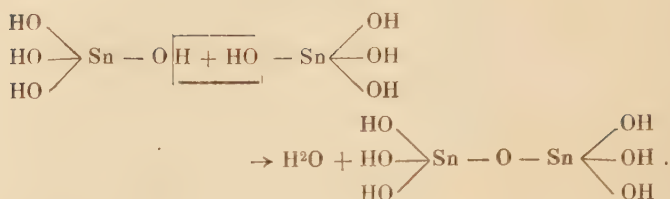
(2) De la Puente (14) a le premier pensé à faire intervenir de telles réactions dans l'hydrolyse du chlorure stannique. Mais il n'avait pas les éléments expérimentaux apportés par les spectres Raman. Ainsi, il pense que, en solution à 1 o/o, le chlorostannate de potassium est complètement dissocié en chlorure stannique et chlorure de potassium ; au contraire, le chlorure stannique est associé pour donner des ions chlorostanniques.

doit être attribué aux réactions III, dont la vitesse diminue lorsque la concentration des ions H^+ et Cl^- augmente.

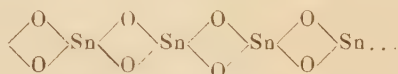
Pendant cette période, le produit d'hydrolyse est un oxyde stannique hydraté, contenant peu de chlore, et faiblement polymérisé, puisqu'il traverse des ultra-filtres à pores très fins. Il est cependant colloïdal, car les électrolytes (sulfate de sodium et nitrate d'ammonium, par exemple) le flocculent. C'est un colloïde positif, qui a tendance à émettre des ions Sn^{+++} . Il se forme autour de lui une couche double composée des anions présents dans la solution : OH^- (en très petit nombre, la solution étant fortement acide), Cl^- , et surtout $SnCl_6^{--}$. Dans la couche double, ces derniers sont bien protégés, par la présence d'un excès d'ions Cl^- , contre la dissociation et l'hydrolyse. Mais ces processus, s'ils sont ralentis, ne sont pas supprimés. Les réactions III *a*, qui fournit des ions Sn^{+++} , et III *b*, qui donne des produits hydroxychlorés, ont lieu dans la couche double comme dans le reste de la solution. Les ions Sn^{+++} stabilisent le colloïde ; les produits hydroxychlorés peuvent faire augmenter légèrement la teneur en chlore du granule, s'ils viennent se fixer sur lui. Cependant l'action de l'eau, prédominante à la longue, transforme en oxyde hydraté ces deux constituants, comme les autres. Une telle succession de réactions expliquerait le maximum de stabilité des micelles et le maximum de la teneur en chlore des granules qui se produisent à peu près simultanément au début de l'évolution (voir chapitre II).

Finalement, il ne reste plus en présence qu'un colloïde constitué d'oxyde stannique hydraté, à peine chloré, et une solution d'acide chlorhydrique. Les ions $SnCl_6^{--}$ ont disparu ; la couche double n'est plus formée que d'ions Cl^- (et OH^-). L'hydrolyse proprement dite est terminée.

Les réactions d'agrégation, déjà commencées, sont maintenant seules à se poursuivre. Je les considère volontiers comme des réactions de déshydratation du type suivant :



On arrive aisément, par ce schéma, à créer des molécules très lourdes et de formes variées (chaînes longues, cycles), toutes caractérisées par l'existence d'un ou plusieurs ponts d'oxygène entre les atomes d'étain. A mesure que le poids moléculaire augmente, le rapport du nombre de groupes OH au nombre d'atomes d'étain diminue; on tend vers l'oxyde anhydre, qui se formulerait alors :



Cette formule n'est pas en contradiction avec la structure de la cassitérite, telle qu'on la déduit de la diffraction des rayons X ⁽¹⁾.

Un tel mécanisme suppose l'existence d'hydrates définis, fugitifs d'ailleurs, mais très nombreux, de l'oxyde stannique. Or, l'étude magnétique (4) et l'étude aux rayons X (5) montrent que les oxydes stanniques hydratés doivent être considérés comme des mélanges d'oxyde anhydre et d'eau, sans combinaison aucune. Cependant, certains auteurs (6, 7, 8, 9, 10, 11; voir aussi P. Pascal, *Traité de Chimie Minérale*, Paris, 1933, t. IX, p. 62), se fondant sur l'étude de la vitesse de déshydratation des oxydes stanniques hydratés, admettent l'existence d'hydrates définis, très labiles, et dont les chaînes moléculaires seraient du type défini ci-dessus. Avec l'aide de M. M. Bassière, j'ai obtenu les diagrammes de Debye et Scherrer des produits d'hydrolyse

(¹) Groth (3) formule la cassitérite $\text{SnO}'\text{Sn}$, à cause de son isomorphisme avec le zircon $\text{SiO}'\text{Zr}$.

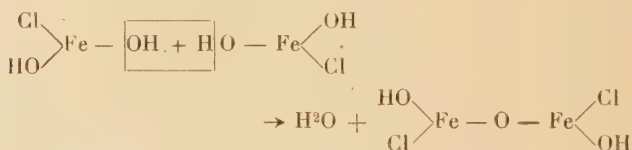
des solutions de chlorure stannique. Un précipité ayant séjourné un mois sous la solution qui lui a donné naissance montre, outre les anneaux de diffraction du liquide qui l'imprègne, quelques anneaux diffus qui correspondent bien à certains anneaux de la cassitérite naturelle (ou de l'oxyde préparé par hydrolyse en tube scellé, à 250°, d'une solution concentrée de chlorure stannique, lequel a le même spectre de rayons X que le produit naturel) mais la gelée obtenue par ultra-filtration d'une solution fraîche donne uniquement les anneaux de diffraction du liquide qui l'imprègne. C'est dire que, aux stades d'évolution qui nous intéressent, l'oxyde stannique hydraté ne présente pas de constitution cristalline nette; il n'est donc pas absurde de supposer l'existence d'hydrates définis, comme nous l'avons fait — après bien d'autres auteurs en pareil-cas (12, 13).

Les solutions de chlorure stannique sont des systèmes rigides, à un moment donné de leur évolution au moins. Cette propriété se représente, dans la théorie moléculaire, par l'existence de chaînes de molécules du produit d'hydrolyse insoluble, chaînes qui, traversant la solution, s'arc-boutent sur les parois du vase qui la contient. Il est naturel et assez tentant de voir là une condition favorable pour que la *chaîne de molécules*, maintenue par les forces de cohésion, se transforme, par endroits, en une *chaîne moléculaire*, maintenue par les forces de valence. Cette conception donne en outre une image de l'effet de paroi dans de telles réactions : si l'agglomération du colloïde se produit comme nous venons de le supposer, elle sera favorisée par la multiplication des chaînes de molécules; celles-ci seront d'autant plus nombreuses que la surface de paroi offerte à un volume donné de solution sera plus étendue. On arriverait ainsi à établir une liaison de réciprocité entre l'existence de l'influence catalytique des parois sur une réaction de précipitation et le fait que la solution où se produit une telle

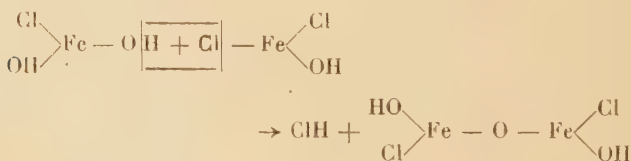
réaction est un système rigide ⁽¹⁾. Cette proposition a un caractère fortement hypothétique. Elle trouve cependant une présomption d'exactitude dans le nombre croissant de systèmes colloïdaux où l'on signale de la rigidité ou de la thixotropie et dans le nombre croissant des réactions hétérogènes où se révèle un effet de parois (voir appendice I). Des expériences systématiques faites d'un tel point de vue pourraient être fructueuses.

Cas du chlorure ferrique. — Les réactions d'hydrolyse fournissent de l'acide chlorhydrique, et, d'autre part, des oxychlorures riches en chlore, au contraire de ce qui a lieu dans le cas du chlorure stannique. Les réactions d'aggrégation seront donc de deux types :

1) condensation par déshydratation :

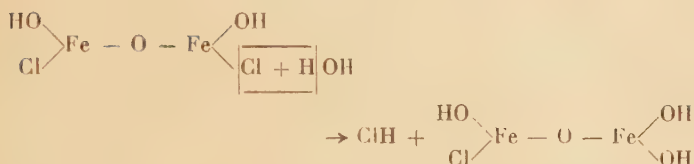


et 2) condensation par élimination d'acide chlorhydrique :



Les produits polymérisés peuvent eux-mêmes, d'ailleurs, subir une hydrolyse :

(1) On est ainsi ramené à l'hypothèse 1 du chapitre II, p. 59. Nous avons alors expliqué l'action des parois par l'adsorption d'ions Sn^{++++} . Cela n'est pas en contradiction avec l'hypothèse proposée. Les deux effets peuvent s'ajouter. Ils peuvent aussi s'entraîner l'un l'autre, les chaînes de molécules envisagées ici prenant appui sur les parois aux seuls points occupés par les ions Sn^{++++} adsorbés.



cela est toutefois peu probable si l'expérience de Tian sur l'influence de la gélose (cf. introduction, p. 13) est correctement interprétée par lui.

En résumé, au terme de cette étude sur l'hydrolyse lente, je serais tenté de conclure que *l'hydrolyse lente, considérée comme réaction nécessaire et spécifique des solutions où se forme un produit d'hydrolyse colloïdal, n'existe pas.*

On a toujours des réactions normales d'hydrolyse, accompagnées et suivies de réactions d'aggrégation du produit colloïdal. Il arrive souvent que ces dernières libèrent de l'acide, comme les réactions primaires ; mais cela n'est pas nécessaire : le cas du chlorure stannique le prouve. Comme je l'avais dit dans l'introduction du présent mémoire, le fait qu'on a étudié l'hydrolyse lente presque exclusivement dans le cas du chlorure ferrique, exemple compliqué entre tous, a empêché de distinguer les deux phases du phénomène et a donné lieu aux généralisations trop hâtives que je me suis efforcé de réfuter.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

1. PFEIFFER et AUGERN. — *Z. anorg. Chem.*, **183** (1919), p. 189.
2. LIND et F. W. BLISS. — *J. amer. chem. Soc.*, **31** (1909), p. 868.
- FREUNDLICH et PARIS. — *Kolloid Z.*, **40** (1926), p. 16.
3. GROTH. — *Tabellarische Uebersicht der Mineralien*. Braunschweig (1898), p. 43, cité in P. PASCAL, *Traité de Chimie Minérale*. Paris, **9** (1933), p. 52.
4. P. PASCAL. — *C. R.*, **175** (1922), p. 1063.
5. GUTBIER, HÜTTIG et DOBLING. — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **59** (1926), p. 1232.

6. TREADWELL. — *Lehrbuch der analytischen Chemie*,
1 (1902), p. 202.
 7. KLEINSCHMIDT. — *Monatsh. Chem.*, **39** (1918), p. 149.
 8. WILLSTÄTTER, KRAUT et FRÉMERY. — *Ber. dtsh. chem.*
Ges., **57** (1924), pp. 63 et 1491.
 9. THIESSEN et KÖRNER. — *Z. anorg. Chem.*, **195** (1931),
p. 83.
 10. COLLINS et WOOD. — *J. chem. Soc.* (1922), p. 1122.
 11. L. VIGNON. — *C. R.*, **108** (1889), p. 1049.
 12. G. JANDER et ses collaborateurs. — *Z. anorg. Chem.*, **193**
(1930), p. 1 et toute une série de mémoires dans *Z. anorg.*
Chem. et *Z. phys. Chem.*
 13. G. F. HÜTTIG et ses collaborateurs. — Toute une série de
mémoires dans *Z. anorg. Chem.* et *Kolloid Z.* ; voir aussi
la série des mémoires de W. Biltz dans les mêmes périodiques.
 14. J. de la PUENTE. — *An. Soc. España phys. Quim.*
20 (1922), p. 486.
-

RÉSUMÉ GÉNÉRAL

Les expériences qui viennent d'être exposées ont fourni les résultats suivants :

1) Mise en ordre des connaissances relatives à l'hydrolyse du chlorure stannique à l'aide d'expériences nouvelles et de recoupements avec les recherches antérieures. Description détaillée des diverses phases de l'évolution des solutions de chlorure stannique.

2) Ces solutions contiennent fort peu de molécules Cl_4Sn , mais renferment en grandes quantités des ions SnCl_6^{4-} (résultat obtenu par étude de l'effet Raman). C'est là un nouveau caractère d'analogie entre la chimie de l'étain et celle du platine. On a étudié, entre les concentrations de 0,25 et 0,00025 mol./l., l'hydrolyse des solutions d'acide chlorostannique.

3) Le spectre Raman des solutions de chlorure stannique se modifie, au cours de leur évolution, sans qu'on puisse voir de raies nouvelles. Il y a simplement disparition graduelle des raies de l'ion SnCl_6^{4-} et apparition du fond continu donné par l'effet Tyndall.

4) La coagulation, spontanée ou provoquée, des solutions de chlorure stannique, est autocatalytique, comme toutes les réactions de floculation, sauf celles qui portent sur des colloïdes longuement dialysés.

5) Les solutions de chlorure stannique sont thixotropiques pendant une phase de leur évolution qui précède la précipitation spontanée. Cela entraîne qu'elles sont, pendant la même période, douées de rigidité. J'ai signalé, à ce propos, une relation possible entre la rigidité des solutions et l'action

catalytique des parois sur les réactions de précipitation qui peuvent s'accomplir dans ces solutions.

6) Une telle action de paroi s'exerce sur l'évolution des solutions de chlorure stannique ; elle peut également être mise en relation avec l'adsorption des ions Sn^{++++} sur le verre.

7) La centrifugation d'une solution colloïdale ou d'une suspension n'a pas simplement pour effet une ségrégation des particules, mais peut provoquer une véritable coagulation, avec modification de la couche double. Ce phénomène est à rapprocher de divers autres, et en particulier, de la coagulation mécanique (Freundlich).

8) Tous ces résultats s'ordonnent dans un tableau d'ensemble où peuvent également trouver place les phénomènes, en apparence très différents, de l'hydrolyse lente du chlorure ferrique. On distingue les réactions primaires (hydrolyse ordinaire, formation et destruction d'ions complexes) et les réactions d'agrégation qui seules donnent naissance au colloïde. Ces dernières peuvent être essentiellement des réactions de déshydratation, si le produit primaire d'hydrolyse est la base pure, ou un sel basique très pauvre en acide (cas du chlorure stannique) ; dans ce cas, on constate un décalage quasi total entre l'évolution des propriétés ioniques et celle des propriétés micellaires. Si, au contraire, le produit primaire d'hydrolyse est un sel basique assez riche en acide (cas du chlorure ferrique) les réactions d'agrégation pourront se faire par élimination d'acide et par élimination d'eau à la fois, prenant ainsi l'apparence d'une hydrolyse extrêmement lente.

APPENDICE I

INFLUENCE CATALYTIQUE DES PAROIS SUR LES RÉACTIONS DE PRÉCIPITATION

L'influence catalytique des parois du vase où s'effectue la réaction, ou de solides divisés chimiquement inertes, est extrêmement fréquente dans les réactions en phase gazeuse ; on pourrait presque dire qu'elle y est de règle. Au contraire, on n'en connaît pas beaucoup d'exemples dans les réactions en phase aqueuse. J'ai eu deux fois l'occasion de mettre pareils faits en évidence, et cela m'a incité à rassembler tous les cas de ce phénomène que j'ai pu trouver dans la littérature chimique. Je donne ici leur énumération. Il est fort possible qu'elle soit incomplète, car il est rare que cette particularité soit mentionnée dans les titres des mémoires qui la relatent ; souvent même, elle n'apparaît pas dans les extraits des périodiques de documentation.

1. S. C. LIND et F. W. BLISS. — *J. amer. chem. Soc.*, **31** (1909), 868. L'hydrolyse lente du chlororuthénate de potassium est catalysée par le platine divisé.
2. ATANASIU. — *Bull. Chim. Soc. Romana*, **27** (1924), 81. L'hydrolyse du chlorure ou du bromure de titane est catalysée par le platine divisé.
3. E. HEYMAN. — *Kolloid Z.*, **47** (1929), p. 325. L'hydrolyse lente du chlorure ferrique est catalysée par l'oxyde d'aluminium.
4. I. M. KOLTHOFF et PEARSON. — *J. phys. Chem.*, **36** (1932), p. 549. La précipitation du sulfure de zinc, formé par action d'hydrogène sulfuré sur des solutions *assez fortement acides* de sulfate de zinc, est catalysée par les parois et par de nombreuses substances pulvérulentes.
5. J. GUÉRON. — *C. R.*, **195** (1932), p. 150. L'hydrolyse lente de l'acétate de zinc est sous l'influence d'un effet de parois.

6. R. STUMPER. — *Z. anorg. Chem.*, **204** (1932), p. 365 et **210** (1933), p. 264. La décomposition des solutions aqueuses de bicarbonate de calcium est catalysée par un grand nombre de substances pulvérulentes, chimiquement inertes dans les conditions de l'expérience, et qui sont sans action aucune sur la décomposition des solutions de bicarbonate de sodium. L'auteur conclut que la catalyse s'exerce, non pas sur la réaction de dissociation de l'ion CO^3H^- : $2\text{CO}^3\text{H}^- = \text{CO}^{3--} + \text{CO}^2 + \text{H}_2\text{O}$, mais bien sur la réaction de précipitation du carbonate de calcium.
7. Dans le présent mémoire (Chapitre II) et dans les notes qui l'ont précédé (*C. R.*, **197** (1933), p. 247 ; *Bull. Soc. Chim.* [5], **1** (1934), p. 561), j'ai montré l'influence des parois sur l'hydrolyse du chlorure stannique.
8. A. JULIARD. — *C. R.*, **196** (1933), p. 179. La réaction de Landolt (formation d'iode par action d'acide iodique sur une solution de gaz sulfureux) est retardée, au voisinage des parois, par suite d'une adsorption par le verre des ions iodure formés, catalyseurs positifs de la réaction.
9. On connaît depuis longtemps la catalyse par le verre de la coagulation du sang, et
10. la catalyse par le verre et les solides divisés de la décomposition de l'eau oxygénée.

Je me borne à attirer l'attention sur la proportion considérable, dans ces exemples, des réactions où se produit une précipitation. Les expériences de Stumper (6) sont particulièrement caractéristiques à cet égard.

Il semble donc qu'on doive s'attendre à trouver une pareille influence des parois sur toutes les réactions de précipitation. En tous cas, il me semble nécessaire de la rechercher systématiquement lorsqu'on étudie de pareilles réactions.

APPENDICE II

SPECTRE RAMAN DES SOLUTIONS DE STANNATE DE POTASSIUM

J'ai eu l'occasion de prendre le spectre Raman d'une solution concentrée de stannate de potassium, stabilisée par un excès de potasse. Le spectre obtenu, assez faible, présente trois raies, situées à 170, 250 et 560 cm.^{-1} environ. On peut les attribuer à l'ion stannate. Bellucci et Paravano (*Z. anorg. Chem.*, 1905, 45, 142) avaient proposé, pour représenter cet ion, la formule $(\text{Sn}(\text{OH})_6)^{--}$, fondée sur l'isomorphisme du stannate et du platinate de potassium. Récemment, Chodakow (*Z. phys. Chem.*, 1934, 25 B., 372), en appliquant au cas des stannates sa théorie sur la structure des complexes minéraux, a affirmé que l'acide stannique ne saurait avoir de constitution moléculaire définie. Or, Redlich, Kurz et Rosenfeld (*Z. phys. Chem.*, 1932, 19 B., 231) ont montré que toute une série de composés minéraux (molécules ou ions complexes) de formule générale XY_6 , donne un spectre Raman composé essentiellement de trois raies. Le spectre décrit ici serait donc un argument en faveur de la formule proposée par Bellucci et Paravano. Celle-ci paraît en outre confirmée par des mesures magnétiques (P. Pascal et Farra ; recherches inédites, communication personnelle des auteurs).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La rigidité mécanique des solutions.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 décembre 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY

